

Chapitre 2 : La spectroscopie.

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

Dans ce chapitre, nous allons revoir brièvement quelques propriétés des atomes et des molécules, qui ont déjà certainement été abordées dans vos cours de physique et / ou de chimie générale, et montrer comment il est possible d'en tirer profit pour identifier ces atomes et molécules, ce dont vous avez peut-être déjà eu un avant goût dans votre cours de chimie organique. Commençons par quelques définitions.

Rayonnement électromagnétique

Le **rayonnement électromagnétique**, dont la **lumière** est un exemple, est une forme d'énergie constituée d'ondes, c'est-à-dire de **phénomènes vibratoires caractérisés par** : une **vitesse de propagation** (en l'occurrence $c = 3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$, constante pour toutes les ondes électromagnétiques dans le vide), **une fréquence ν** (nombre de vibrations par seconde) et une **longueur d'onde λ** (distance parcourue pendant une vibration). Ces 3 longueurs sont **liées par la relation $\lambda = c / \nu$** . Bien qu'il y ait une continuité totale dans les valeurs possibles de longueur d'onde (ou de fréquence), on distingue (arbitrairement) sur cette base des **domaines particuliers du rayonnement électromagnétique**, comme indiqué sur la figure 4.1.

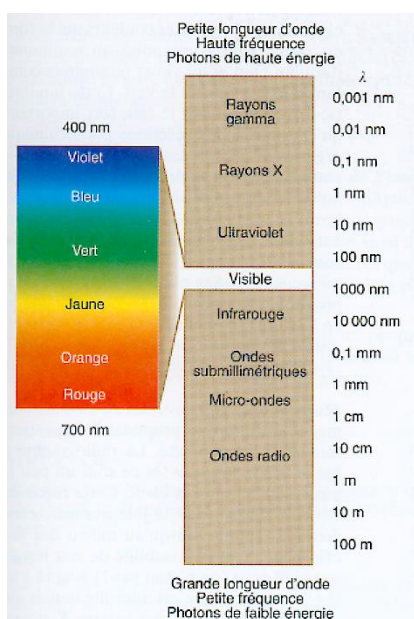


Figure 4.1. : Domaines particuliers du rayonnement électromagnétique : A noter que l'échelle des longueur d'onde utilisée sur ce schéma est logarithmique, chaque intervalle correspondant à un facteur de 10, et non à une variation de 10 unités. Il est également intéressant de voir que le domaine du visible, le seul auquel notre œil est sensible, est extrêmement étroit et est limité entre 400 et 700 nm. A l'intérieur de cet intervalle, la longueur d'onde détermine la couleur perçue.

Spectre électromagnétique

Un **spectre électromagnétique** est la **décomposition du rayonnement électromagnétique selon ses différentes composantes en terme de fréquence ν** (ou longueur d'onde λ) **ou d'énergie** des photons E , les deux grandeurs étant **liées par la**

constante de Planck h : $E = h \cdot \nu$. Un rayonnement **peut comporter toutes les fréquences** (ou toutes les longueurs d'ondes) **dans un intervalle donné**. On dit alors qu'il présente un **spectre continu**. Ainsi, la lumière solaire présente un spectre continu, de l'ultraviolet à l'infrarouge en passant par le visible. **D'autres sources**, par contre, **émettent un rayonnement à spectre discontinu** (figure 4.2). C'est le cas, par exemple, de la lumière émise par une décharge électrique dans un gaz.

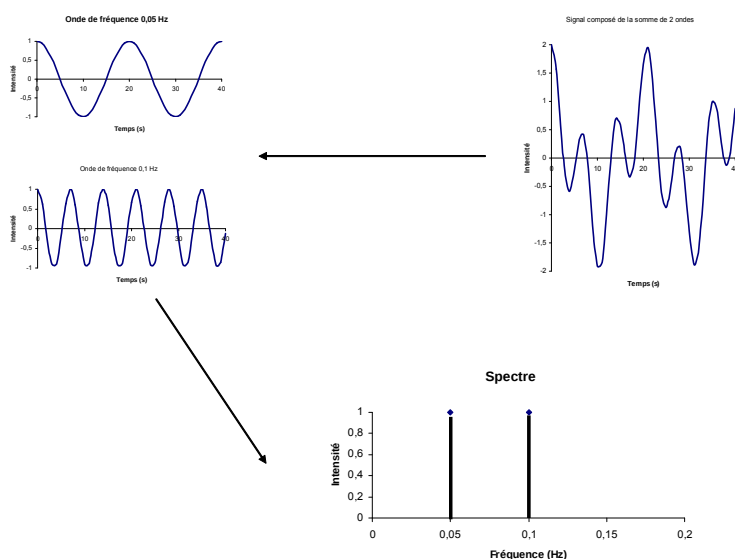


Figure 4.2. : Exemple de décomposition d'un rayonnement discontinu en spectre : Supposons un rayonnement composé de 2 ondes électromagnétiques de fréquences différentes. Il est possible de décomposer ce signal en ses deux ondes constitutives, physiquement, ou mathématiquement. Une fois les ondes constitutives obtenues, il est possible de déterminer leur fréquence propre, et donc de déterminer le spectre du rayonnement.

Spectroscopie / spectrométrie

La spectroscopie, ou spectrométrie, est l'**étude du spectre électromagnétique** d'un phénomène. Le suffixe « **-scopie** » fait référence à l'**observation visuelle**, par exemple l'impression sur un film photographique, la projection sur un écran ou bien l'utilisation d'une lunette d'observation (par exemple lunette montée sur un goniomètre pour la dispersion de la lumière par un prisme). Le suffixe « **-métrie** » fait référence à l'**enregistrement d'un signal** par un appareil (table traçante ou enregistrement électronique). L'instrument de mesure permettant d'obtenir un spectre est un spectromètre. La spectroscopie est utilisée dans de nombreux domaines : astronomie, biophysique, chimie, physique atomique, physique nucléaire, physique du solide... Il existe différents types de spectroscopies classées suivant la grandeur physique mesurée ou le processus de la mesure.

Dans le cadre de ce cours, nous allons seulement nous intéresser à trois grands types de spectroscopies, à savoir : la **spectroscopie atomique**, dans laquelle on distinguera la spectroscopie d'absorption et celle d'émission ; la **spectroscopie UV – visible**, ainsi que la spectroscopie de fluorescence, qui lui est étroitement liée ; et, finalement, nous étudierons **la spectroscopie infrarouge** (IR). Il est important toutefois de se rappeler qu'il existe bien

d'autres techniques de spectroscopies, telles que la résonance magnétique nucléaire (RMN), dont vous avez peut-être parlé dans votre cours de chimie organique, la spectroscopie gamma (Mössbauer), micro-onde, Raman, etc.

A noter également qu'il vous est peut-être arrivé d'entendre parler de spectrométrie de masse (dans votre cours de chimie organique), mais ce terme, bien que reconnu et accepté par la communauté scientifique, frôle dangereusement l'abus de langage, puisque cette technique ne consiste pas en l'analyse d'un rayonnement.

Émission et absorption

Il a été signalé ci-dessus, que nous nous intéresserions à la spectroscopie d'absorption et d'émission atomique ; il peut en effet se produire des **échanges énergétiques entre la matière et un rayonnement dans deux sens** :

- **Émission** : dans certaines conditions, la matière peut émettre du rayonnement. C'est le cas, par exemple, de toutes les sources lumineuses : soleil, ampoule à incandescence, flammes, tubes « fluos », vers luisants, etc.
- **Absorption** : l'énergie d'un rayonnement peut être absorbée par la matière. L'échauffement d'un objet au soleil, l'absorption des rayons X par les parties denses de notre corps, le phénomène de la couleur, ... en sont autant d'exemples. Cette absorption peut avoir des effets chimiques en déclenchant des réactions chimiques.

4.1. Spectroscopie d'absorption et d'émission atomique

L'expérience montre que **les atomes n'émettent un rayonnement que si on les soumet à une excitation**. Celle-ci peut se réaliser **par chauffage** (ex. : flamme jaune en présence de chlorure de sodium) ou **par l'action d'un champ électrique** (ex. : décharge dans un gaz). Les spectres obtenus à partir des rayonnements ainsi provoqués sont des **spectres de raies**. Ils comportent un ensemble de fréquences, **caractéristiques de chaque élément**. L'analyse des spectres d'émission peut donc constituer une **méthode d'analyse chimique**. Les métaux s'y prêtent particulièrement bien, et c'est une méthode d'analyse des alliages. C'est aussi en analysant la lumière reçue des étoiles que l'on peut savoir quels éléments chimiques y sont présents. Les fréquences caractéristiques de chaque élément sont strictement invariables et on les utilise parfois comme étalon pour la définition de certaines unités. Le mètre, par exemple, est défini comme la longueur égale à 1 650 763, 73 longueurs d'onde dans le vide d'une raie émise par le nucléide ^{86}Kr . La seconde, est définie comme la durée de 9 192 631 770 vibrations pour l'une des raies émises par le nucléide ^{133}Cs .

Prenons à présent l'exemple plus spécifique du spectre d'émission de l'hydrogène. Il présente un grand nombre de raies dans l'UV, le visible et l'IR. Il a été montré empiriquement par les spectroscopistes que les fréquences de ces raies sont données par la relation : $\nu =$

$$R \cdot c \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ où } R \text{ est la constante de Rydberg } (R = 1,097373 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}), c \text{ la vitesse de}$$

propagation de la lumière, n_1 et n_2 des nombres entiers ($n_1 = 1, 2, 3, \text{etc.}$; $n_2 = (n_1 + 1), (n_1 + 2), \text{etc.}$). L'ensemble des raies correspondant à une valeur donnée de n_1 , n_2 prenant par ailleurs la suite des valeurs $n_1 + 1, n_1 + 2, \dots$, constitue une série. Ces séries portent les noms des physiciens qui les ont étudiées : Lyman ($n_1 = 1$), Balmer ($n_1 = 2$), Paschen ($n_1 = 3$), Brackett ($n_1 = 4$), Pfund ($n_1 = 5$). Nous verrons par la suite l'origine de ces différentes séries.

Aspect théorique

Le modèle de Bohr

Selon la théorie classique de l'électromagnétisme, si une charge électrique (comme un électron, par exemple) est soumise à une accélération (ce qui est le cas d'une particule sur une orbite circulaire), il y a émission d'un rayonnement électromagnétique et donc perte d'énergie. Ainsi, un électron gravitant autour du noyau devrait émettre continuellement un rayonnement électromagnétique, qui lui ferait perdre progressivement de l'énergie, jusqu'à ce qu'il tombe sur le noyau. Or, les atomes sont stables, le **modèle de Rutherford** est donc **imparfait**, puisque les atomes ont une durée de vie apparemment illimitée, n'émettent de rayonnement que si ils sont excités et que, dans ce cas, le rayonnement est discontinu. En **se basant sur la théorie des quanta** développée par Planck et Einstein, **Bohr a proposé un nouveau modèle** de l'atome qui permet de résoudre les contradictions soulevées dans le modèle de Rutherford.

La théorie des quanta

La théorie des quanta a été formulée pour expliquer divers phénomènes, notamment l'effet photoélectrique (arrachement d'électrons à un métal sous l'action d'un rayonnement de longueur d'onde suffisamment courte). Elle repose sur l'idée que **l'énergie ne peut pas être échangée entre la matière et le rayonnement de manière continue**, par quantités aussi petites que l'on veut, à la limite infiniment petites. **Ces échanges**, qu'il s'agisse d'absorption ou d'émission du rayonnement, **ne peuvent avoir lieu que par multiples entiers d'une quantité minimale d'énergie**, égale à **un quantum**. Il ne peut pas exister d'échanges d'énergie entre matière et rayonnement par quantité inférieure à un quantum.

Cela revient à dire que ***l'énergie, comme la matière, est discontinue***. En plus de son aspect ondulatoire, qui explique certains phénomènes, on doit aussi lui attribuer un caractère corpusculaire, qui en explique d'autres. ***Un rayonnement peut être décrit soit comme une onde, soit comme un flux de particules***, les photons, qui représentent chacun un quantum d'énergie. La valeur d'un quantum dépend de la fréquence ν du rayonnement concerné : 1 quantum (photon) = $h \cdot \nu$ (joules). Quand un atome absorbe un rayonnement de fréquence ν , son énergie augmente de la quantité $h \cdot \nu$. Et inversement, si un atome émet un rayonnement de fréquence ν , il perd une quantité d'énergie égale à $h \cdot \nu$.

Le modèle de l'atome de Bohr

La prise en compte de la théorie des quanta a conduit Bohr à construire un nouveau modèle de l'atome, dont les caractéristiques essentielles sont les suivantes :

- ***L'énergie de l'électron*** (qui représente en fait l'énergie de l'électron dans le champ d'attraction du noyau, donc l'énergie de l'ensemble du système « noyau + électron ») ***est quantifiée***, c'est-à-dire qu'elle ne peut prendre que certaines valeurs déterminées, appelées également ***niveaux d'énergie***.
- ***À chacune des valeurs*** possibles ***pour l'énergie*** d'un électron ***correspond une trajectoire circulaire stable***, sur laquelle l'électron ne rayonne pas et ne perd donc pas d'énergie, et une distance noyau-électron.
- Les ***changements d'énergie*** d'un électron ne peuvent s'effectuer que ***par sauts discontinus*** d'un niveau à un autre. On appelle ces sauts ***des transitions***. Si la variation d'énergie associée à une transition est ΔE , la fréquence du rayonnement absorbé ou émis est définie par la relation $\Delta E = h \cdot \nu$.
- En l'absence d'une excitation extérieure, un électron se trouve en permanence sur le niveau d'énergie le plus bas possible. ***Si tous les électrons d'un atome sont à leur plus bas niveau d'énergie possible, l'atome est dans l'état fondamental, sinon il est dans un état excité.***

Ce modèle rend effectivement compte des observations qui peuvent être faites à propos des spectres d'émission atomique.

- Puisque les électrons sont normalement au niveau d'énergie le plus bas possible, ils ne peuvent pas perdre d'énergie. L'émission d'un rayonnement ne peut donc avoir lieu que si une excitation (apport d'énergie) les porte d'abord à un niveau supérieur, d'où ils pourront ensuite redescendre sur un niveau inférieur, en émettant un photon.

- L'existence de niveaux d'énergie bien définis, et celle de la condition $\Delta E = h \cdot \nu$, justifient les spectres de raies : seul un rayonnement dont la fréquence satisfait à cette condition pour l'une des transitions possibles peut échanger de l'énergie avec l'atome, à l'émission comme à l'absorption.

L'atome d'hydrogène

Il est possible de calculer *a priori* les valeurs des énergies permises pour l'électron de l'hydrogène et les distances noyau-électron correspondant à chacune de ces valeurs, en utilisant les lois de la mécanique classique. Dans les expressions littérales de ces énergies et de ces distance figure un paramètre n , auquel on peut donner la valeur entière 1, 2, 3, etc. On appelle ce paramètre nombre quantique principal.

L'expression générale des énergies permises est de la forme $-A / n^2$, où A vaut $2,179 \cdot 10^{-18}$ J (ou 13,6 eV). Les distances noyau-électron sont proportionnelles à n^2 , et à la plus petite (électron sur le niveau d'énergie correspondant à $n = 1$) vaut $5,3 \cdot 10^{-11}$ m (ou $5,3 \cdot 10^{-2}$ nm).

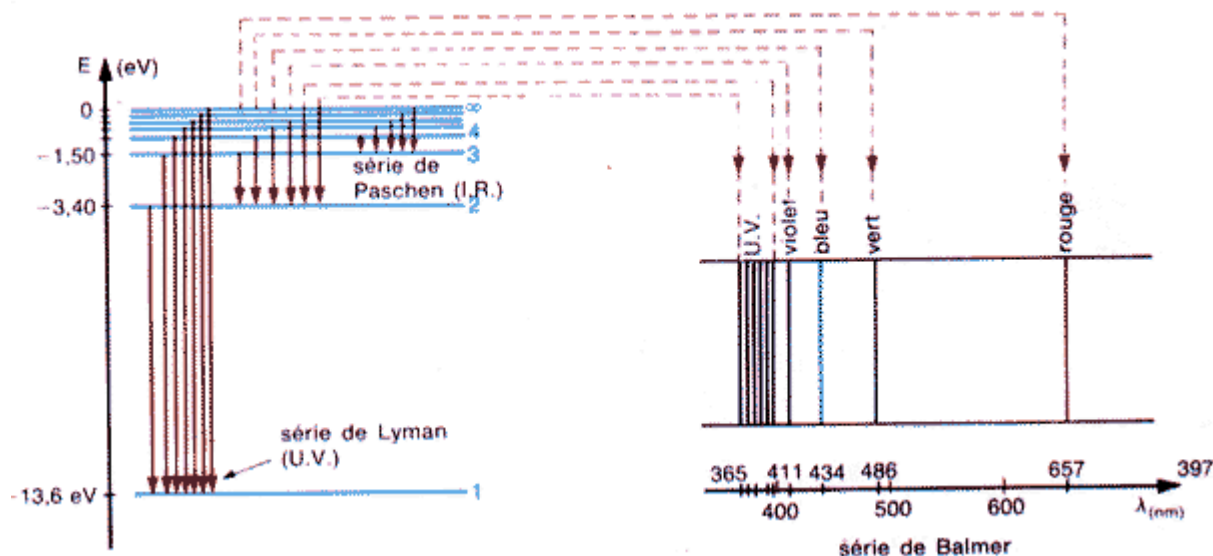


Figure 4.3. : Les niveaux d'énergie électronique de l'atome d'hydrogène et les raies correspondant à la série de Balmer : Les flèches dirigées vers le bas, dans la figure de gauche illustrent la transition d'un électron d'un état excité à un état de plus basse énergie (excité si $n > 1$, fondamental si $n = 1$), dans ce cas, il y a donc émission d'un rayonnement, dont les fréquences constituent une série de raie (en l'occurrence la série de Balmer pour une transition de $n > 2$ vers $n = 2$). Notons que les valeurs d'énergies correspondent bien à $-A / n^2$: -13,6 eV pour $n = 1$, $-13,6 / 2^2 = -3,4$ eV pour $n = 2$, etc.

La figure 4.3 donne un diagramme général des niveaux d'énergie possibles pour l'électron unique de l'atome d'hydrogène. **Chaque niveau est défini par une valeur particulière du nombre quantique principal n .** Le premier ($n = 1$) correspond à la trajectoire la plus proche du noyau ; lorsque l'électron l'occupe, l'atome est dans son état

fondamental. Aux niveaux suivants ($n = 2$, $n = 3$, etc.), qui correspondent à des états excités de l'atome, l'électron est plus éloigné du noyau, et au dernier ($n = \infty$) il en est complètement séparé. L'atome est alors devenu un ion, par perte de son électron ($H \rightarrow H^+ + e^-$).

Au lieu de prendre pour **origine** (valeur nulle de l'énergie) l'état fondamental, on prend **l'état ionisé**, c'est-à-dire l'état dans lequel l'électron est supposé libre et immobile, hors de l'influence du noyau. **En conséquence, les autres niveaux correspondent à des valeurs négatives de l'énergie.**

L'**absorption d'un photon** de fréquence convenable provoque des **transitions « montantes »**; l'**émission de rayonnement** a lieu à l'occasion de **transitions « descendantes »**, qui ramènent l'électron au niveau fondamental, directement ou par étapes. Les séries de raies observées dans les **spectres d'émission** correspondent à **l'ensemble des transitions descendantes** qui aboutissent à un niveau déterminé. Il est à noter qu'il existe des **règles de sélection**, en fonction desquelles **certaines transitions sont interdites**.

A partir des valeurs calculées de l'énergie pour l'électron de l'hydrogène, il est possible de calculer *a priori* les fréquences des raies du spectre de l'hydrogène. Bohr obtint ainsi des valeurs en excellente concordance avec les valeurs expérimentales, et ce fut un remarquable succès pour le modèle théorique qu'il avait proposé. Mais les résultats sont beaucoup moins bons pour les atomes à plusieurs électrons. Le problème se complique en effet à cause des interactions entre les électrons eux-mêmes, qui s'ajoutent aux interactions noyau-électrons.

Il est à noter qu'**un électron ne peut subir qu'une seule transition à la fois** et, si on raisonne sur un seul atome, le schéma précédent ne peut justifier l'obtention d'un spectre d'émission dans lequel on observe simultanément toutes les transitions (raies) possibles. L'interprétation microscopique ne rend pas compte de l'existence du phénomène observé au niveau macroscopique. **Mais l'échantillon d'hydrogène avec lequel on produit ce spectre contient toujours, si petit soit-il, un nombre énorme d'atomes** (54 milliards de milliards dans 1 ml, à 0°C et sous 1 atm) **et à tout moment, au sein de cet échantillon, toutes les transitions peuvent avoir lieu.**

Notons également que les niveaux d'énergie calculés *a priori* sont ceux de l'atome d'hydrogène, or le spectre d'émission s'obtient expérimentalement en analysant la lumière émise par une décharge électrique dans du dihydrogène, formé de la molécule H_2 . Mais cette **décharge provoque la dissociation de la molécule H_2 en deux atomes** et, en définitive, le spectre observé est bien celui des atomes.

L'échelle des niveaux d'énergie

Chacun des électrons d'un atome **possède**, comme celui de l'atome d'hydrogène, **une énergie quantifiée**, qui ne peut prendre que certaines valeurs déterminées. **A chacune des sous-couches est associée une de ces valeurs** ; par contre, **il n'y a pas de différence d'énergie entre les cases quantiques d'une même sous-couche**.

La figure 4.4 indique schématiquement et approximativement l'échelonnement des niveaux énergétiques correspondant aux sous-couches des couches K à Q, pour un atome isolé (ce diagramme ne s'applique pas à l'hydrogène, dont les sous-couches d'une même couche sont dégénérées).

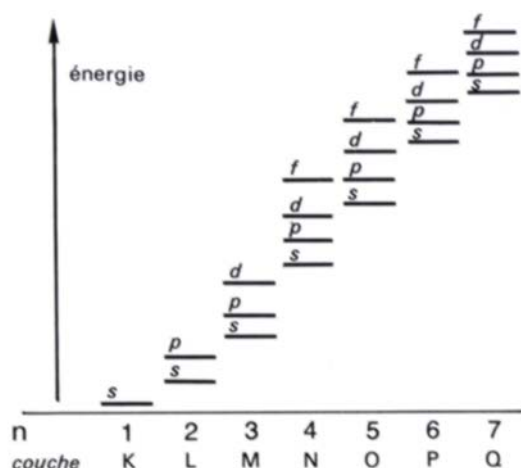


Figure 4.4. : Les niveaux d'énergie relatifs des sous-couches électroniques : Les niveaux élevés sont plus rapprochés que les niveaux bas et, dans la partie supérieure du diagramme, il se produit des recouvrements entre les niveaux des couches successives.

Le placement des électrons dans l'état fondamental

Un atome quelconque, de même que l'atome d'hydrogène, est dans son **état fondamental** si son énergie électronique est minimale.

États excités

Les atomes ne sont pas nécessairement, à tout moment, dans leur état fondamental. Un ou plusieurs de leurs électrons, ayant reçu un supplément d'énergie (chaleur, rayonnement) peuvent se trouver à un niveau tel que l'énergie électronique totale n'est pas minimale. Cet état, dit excité, est toujours instable et sa durée de vie est très courte. Le retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission d'un photon. Comme pour l'hydrogène, la possibilité de sauts des électrons d'un niveau à un autre, dans le sens « montant », puis dans le sens « descendant », est à l'origine des spectres d'émission atomiques des autres éléments.

Les niveaux d'énergie réels dans l'atome

La figure 4.4 donne l'**échelonnement relatif des niveaux d'énergie** associés à chaque sous-couche, mais **les valeurs de ces énergies** n'y figurent pas. La raison en est qu'elles **ne sont pas les mêmes pour tous les atomes**. Ces énergies peuvent être déterminées expérimentalement par des méthodes spectroscopiques, notamment à l'aide des rayons X, qui peuvent interagir avec les électrons internes. Il apparaît qu'**elles diminuent** (en valeur algébrique), et que le diagramme se décale progressivement vers le bas **à mesure que Z augmente**. Ceci s'explique par le fait que la charge du noyau augmente avec Z et que l'attraction exercée par lui sur un électron placé à un niveau donné augmente aussi. En conséquence il faudrait fournir plus d'énergie pour éloigner cet électron du noyau, ce qui revient à dire que son énergie potentielle dans le champ électrique du noyau est plus faible. La figure 4.4 ne doit donc pas être considérée comme décrivant de façon exacte la position relative des niveaux d'énergie dans n'importe quel atome « plein » de ses électrons.

Aspect pratique (émission)

Généralités

Nous venons de voir dans la partie théorique que des atomes excités peuvent voir leurs électrons retomber à des niveaux d'énergie plus faible avec émission simultanée d'une radiation, dont la longueur d'onde (et donc l'énergie) correspond à la différence d'énergie entre les deux niveaux envisagés ($\Delta E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$). Ces **différences de niveaux énergétique sont caractéristiques pour chaque atome**, il est donc possible en les identifiant, de déterminer la nature de l'atome qui les émet : on dispose donc d'une **méthode d'identification des atomes**.

On peut distinguer **deux types de spectroscopie d'émission atomique** en fonction de la nature de la source d'excitation et donc de la plage d'énergie mise en œuvre :

- Si l'**excitation** est **d'origine thermique** (flamme, plasma d'argon,...) **ou électrique** (atomisation par arc, étincelle,...), l'énergie mise en œuvre est relativement limitée et les raies émises se situeront dans le **domaine de l'UV et du visible** (plage d'énergie qui correspond aux **électrons périphériques**). On parle alors de Spectroscopie d'Émission Atomique (SEA en français et AES : Atomic Emission Spectroscopy en anglais) ou encore de Spectroscopie d'Émission Optique (SEO en français et OES ; Optical Emission Spectroscopy en anglais).
- Si l'**excitation** a pour origine **un bombardement électronique ou électromagnétique de haute énergie (γ ou X)**, le spectre de raies se place dans le **domaine des rayons X** (plage d'énergie correspondant aux **électrons internes**). On parle en général, dans ce cas, de **spectroscopie de Fluorescence X** (FRX en français et XRF : X-Ray Fluorescence en anglais).

Dans la suite de ce cours, nous allons surtout nous concentrer sur l'émission atomique dans le domaine de l'UV-Vis., puisque c'est la technique à laquelle vous risquez le plus de vous retrouver confrontés.

Composition d'un spectromètre d'émission

Schéma général

Dans le cas de la spectroscopie d'émission atomique, la **source de rayonnement est constituée de l'échantillon, lui-même, sous forme d'atomes excités**. Le **but de l'excitation** est triple :

- **Vaporiser l'échantillon** (solide ou solution).
- **Atomiser la vapeur** (idéalement, la distribution des éléments doit, à ce stade, être liée de façon reproductible à leur distribution dans l'échantillon).
- **Exciter les atomes libres et les ions formés** pour les faire émettre un spectre électronique caractéristique.

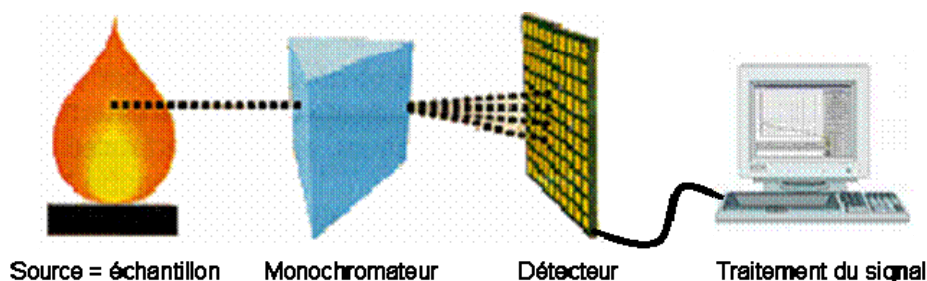


Figure 4.6. : Schéma général d'un spectromètre d'émission atomique : Une source-échantillon (ici, une flamme), un monochromateur (ici, un prisme), un détecteur (ici, un CCD) et un système de traitement du signal (ici, un ordinateur).

Comme nous l'avons déjà signalé brièvement, il existe plusieurs **techniques d'excitation**, que nous verrons un peu plus en détail dans la suite de ce cours. Quoiqu'il en soit, les **paramètres cruciaux** communs à toutes ces méthodes sont la **stabilité et la reproductibilité**, puisqu'ils représentent souvent la seule limite de précision de la méthode. Notons également, dès maintenant, que l'architecture même du système superpose au spectre de raies qui nous intéresse :

- o Un spectre continu provenant des électrodes chaudes dans le cas d'un arc ou d'une étincelle ou de la recombinaison ions-électrons dans le cas d'un plasma.
- o Un spectre de bandes provenant des espèces moléculaires éventuellement produites à haute température : par exemple, si on utilise un arc au graphite, on observe souvent des raies moléculaires C-C et C-N (air) ou des raies OH.

La spectroscopie d'émission atomique requiert ensuite la **dispersion du rayonnement polychromatique**, issu de la source-échantillon, en série de zones de faibles largeurs sur le plan des longueurs d'ondes (en raies). Pour ce faire, on utilise un **monochromateur**, dont nous parlerons plus en détail dans la suite de ce cours.

Une fois le rayonnement émis par l'échantillon décomposé en ses constituants, il est nécessaire de détecter ces derniers. Mises à part la détection visuelle et la détection photographique, quasi abandonnées à cause de l'aspect subjectif de l'une et de l'incompatibilité pour l'analyse quantitative de routine de l'autre, il existe différents types de **détecteurs qui font appel à la conversion de l'énergie radiante en énergie électrique**,

ce sont les détecteurs électriques. Nous verrons plus en détail le fonctionnement de quelques uns de ces détecteurs.

Finalement, le signal détecté doit être traité graphiquement « à la main » (ce qui devient de plus en plus rare) ou via un ordinateur.

Sources d'excitation

La flamme : Il s'agit d'un moyen d'excitation **purement thermique**. La solution contenant la substance à analyser est injectée directement dans la partie centrale de la flamme sous forme d'aérosol. La figure 4.7 représente une coupe longitudinale schématisée d'un brûleur de Beckman, dans lequel le comburant (ici de l'oxygène) assure l'aspiration de la solution. Dans la flamme, la gouttelette de solution se vaporise et, de manière dépendante de la température de la flamme, un certain nombre d'atomes sont excités électroniquement par voie thermique.

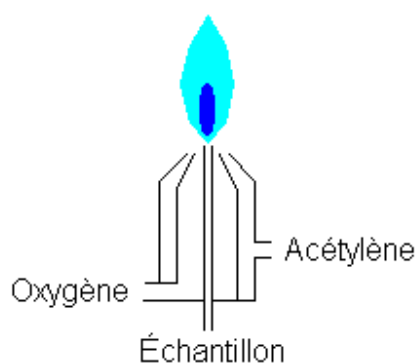


Figure 4.7. : Coupe longitudinale schématisée d'un brûleur Beckman : L'échantillon, en solution, est aspiré dans la flamme par le comburant, ici de l'oxygène.

Sachant que la distribution d'énergie thermique répond à une distribution de Boltzmann (au comportement comparable à la distribution de Maxwell-Boltzmann vue dans la section consacrée à la cinétique des gaz), on se rend compte que **plus la température de la flamme est élevée, plus il y a aura d'atomes possédant une énergie suffisante pour provoquer une transition responsable d'une raie** et que donc **l'intensité** de cette dernière **sera plus importante**. Donc, plus la flamme est chaude, plus **on gagne en sensibilité**. En outre, des températures plus élevées permettent d'exciter des éléments de potentiel d'ionisation de plus en plus élevés. Ainsi, à 3000 °C, il est possible de détecter jusqu'à une soixantaine d'éléments.

Cela dit, c'est **principalement pour l'analyse des alcalins et des alcalino-terreux, facilement ionisables** (potentiels d'ionisation bas : 4 à 5 eV), que cette méthode est la plus utilisée. Le tableau suivant reprend quelques exemples de comburants / carburants possibles, ainsi que la température de la flamme associée :

Combustible	Comburant	
	air	dioxygène
Gaz naturel	1850 °C	2800 °C
Butane	1900 °C	2900 °C
Hydrogène	2100 °C	2780 °C
Acétylène	2200 °C	3050 °C
Cyanogène		4550 °C
Acétylène + NO (% divers)		2600 à 2800 °C

L'arc et l'étincelle : Ces sources utilisent une **décharge disruptive de haute tension (étincelle) ou une décharge électrique continue (arc)** entre deux électrodes pour vaporiser et exciter les atomes à analyser. Les électrodes peuvent être en métal ou en graphite. Si l'échantillon à analyser est un métal, il peut d'ailleurs servir lui-même d'électrode. Les échantillons non-conducteurs sont placés dans l'électrode de graphite inférieure en forme de coupelle. Nous n'étudierons pas plus en détail ces méthodes d'excitation, puisqu'elles ont été remplacées dans de nombreuses applications par les plasmas ou les sources lasers et ne sont pratiquement plus utilisées que dans l'industrie des métaux.

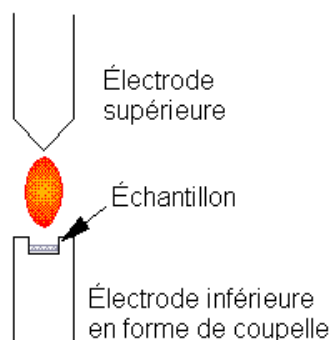


Figure 4.8. : Schéma d'une source à arc ou à étincelle : Dans le cas illustré, l'échantillon analysé n'est pas conducteur, il est donc placé dans une électrode de graphite qui possède une forme de coupelle.

Le Plasma Haute Fréquence à Couplage Inductif (Inductively Coupled Plasma, ICP) : Par définition, un **plasma** est un **mélange gazeux dans lequel une fraction importante des espèces présentes est sous forme d'ions**. En général, on utilise un plasma d'argon. Quand un échantillon est introduit dans ce milieu, l'atomisation se produit en raison de la température élevée (jusque 10 000 K). Les ions d'argon, une fois formés dans le plasma, sont capables d'absorber suffisamment d'énergie d'une source extérieure pour que se maintienne la température requise à la continuation du processus d'ionisation. **Quatre sources de puissance** ont été utilisées en spectroscopie au plasma d'argon :

- Une source de **courant continu** capable de maintenir une intensité de plusieurs ampères entre deux électrodes plongées dans un courant d'argon (on parle alors de DCP = Direct-Current Plasma, en anglais).

- Un **laser à CO_2 de haute puissance** (on parle alors de LIPS = Laser Induced Plasma Spectroscopy ou de LIBS = Laser Induced Breakdown Source).
- Un **générateur de micro-ondes**.
- Un **générateur de radiofréquence** (ICP en tant que tel).

Dans ces deux derniers systèmes, il y a **transformation de l'énergie magnétique en énergie thermique**. Lorsque la fréquence du champ magnétique est convenable, il y a couplage inductif, l'ionisation et la température du plasma s'accroissent notablement. Le système à radiofréquences étant l'une des sources les plus courantes en spectroscopie de plasma d'argon, nous nous y attarderons un peu plus.

La figure 4.9 donne le schéma d'une source ICP. Elle est constituée de trois tubes concentriques de quartz au travers desquels passe un flux d'argon. La partie supérieure des tubes est entourée d'un **enroulement inductif**, refroidi à l'eau, raccordé à un **générateur de hautes fréquences** qui produit une puissance réglable de l'ordre de 1 à 3 kW à 27 MHz. Tel quel, le système ne pourrait produire de plasma, même si le générateur HF fonctionne. Par contre, si **on ionise l'argon par une décharge de Tesla**, juste avant qu'il n'entre dans l'enroulement inductif, les ions et les électrons formés interagissent avec le champ magnétique oscillant. Cette interaction fait se mouvoir les ions et les électrons en des trajectoires circulaires. Ils sont freinés dans leur mouvement par **le gaz qui s'échauffe par effet Joule et s'ionise progressivement**. Le plasma ainsi formé s'entretient de lui-même. **La température du gaz atteignant 8 000 à 10 000 K**, une isolation thermique est requise entre les deux tubes de quartz les plus extérieurs. On obtient celle-ci par un flux d'argon introduit tangentielllement aux parois.

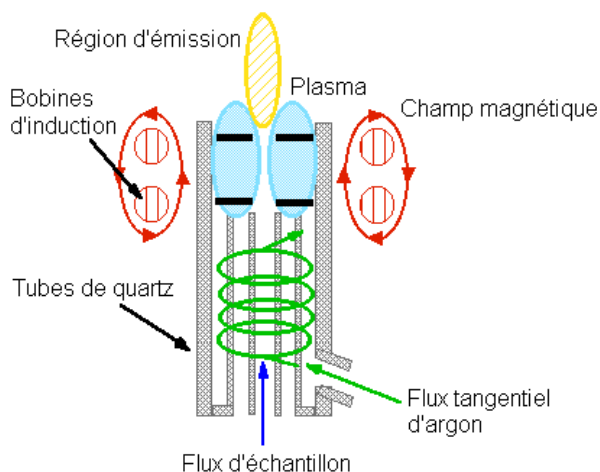


Figure 4.9. : Coupe longitudinale schématique d'une torche ICP.

L'injection de l'échantillon se fait sous forme d'aérosol par un flux d'argon grâce à un nébuliseur pneumatique ou à ultrasons. La forme toroïdale du plasma permet aux particules d'aérosol de passer en son centre, les exposant à une température très élevée pendant une période relativement longue (2,5 ms). Cette forme particulière du plasma n'est possible que

grâce à la haute fréquence du générateur (à 5 MHz, le plasma a une forme plus sphérique). **Le cœur**, le plus chaud, a un aspect blanc intensément brillant et ne dépasse le tube d'induction que de quelques millimètres, **émettant un rayonnement quasi continu** dû à des recombinaisons ions-électrons. **A ce rayonnement se superpose le spectre atomique (raies) de l'argon**. Entre **10 et 30 mm au dessus de l'enroulement inductif**, le **rayonnement continu disparaît** et le plasma est optiquement transparent **et est en outre quasi exempt des raies de l'argon**. C'est souvent cette zone de température quasi uniforme, qui sert à l'analyse.

L'ICP représente donc une source d'excitation particulièrement intéressante :

- Les **temps de résidence élevés et la haute température** sont particulièrement favorables, ce qui se traduit par une augmentation importante de la sensibilité par rapport à la flamme.
- L'atomisation se fait en **atmosphère inerte** au sein du canal axial du plasma toroïdal de **température assez uniforme**.
- Moyennant régulation de l'alimentation en puissance de la source, la **stabilité** de l'émission permet d'atteindre une erreur relative de 0,5 à 1 % dans une grande zone de concentration.

Elle présente toutefois un **inconvenient majeur : le coût élevé** de ces instruments et de leur utilisation (argon).

Monochromateurs

Les monochromateurs pour l'UV, le visible et l'IR sont similaires sur le plan de la construction dans le sens qu'ils emploient les mêmes **éléments constitutifs** :

- **Une fente d'entrée**, s , pour donner au faisceau une forme et des dimensions bien définies.
- **Un collimateur d'entrée** C_1 de distance focale F_1 (lentille ou miroir) pour produire un faisceau parallèle de radiations.
- **Un disperseur** D (réseau ou prisme).
- **Un élément de focalisation** C_2 de distance focale F_2 (lentille ou miroir) qui forme l'image de la fente d'entrée sur une surface plane (plan focal PF).
- **Un plan focal** PF

Tous ces éléments sont centrés sur l'axe optique AO.

En outre, la plupart des monochromateurs ont des fenêtres d'entrée et de sortie destinées à protéger les composants contre la corrosion.

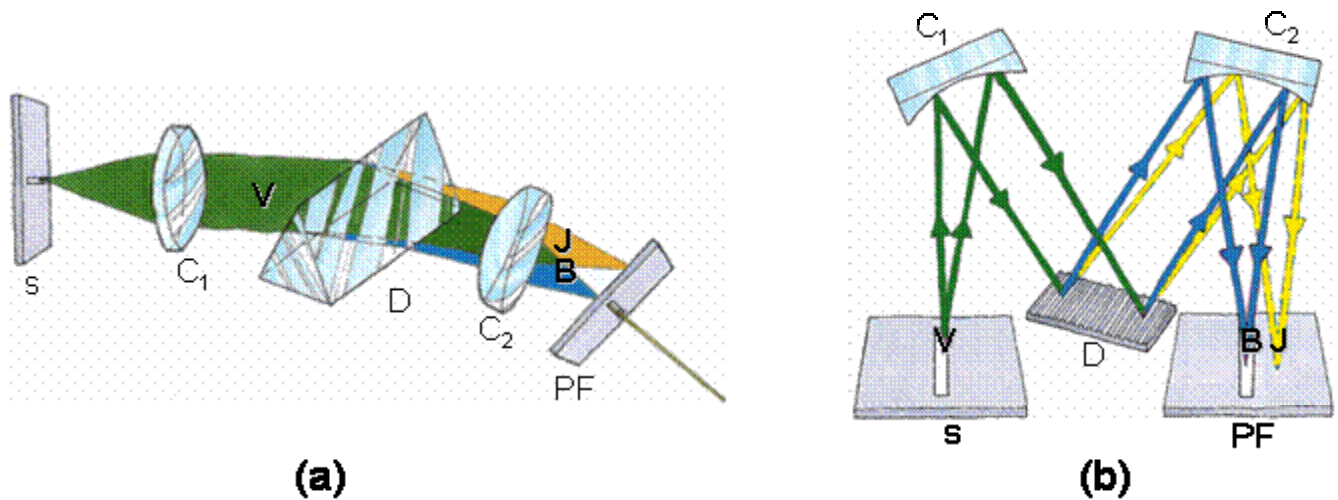


Figure 4.10. : Deux montages courants de monochromateurs :

- (a) : Un rayon lumineux vert (V) pénètre par la fente d'entrée (s) avant d'être redressé en un faisceau parallèle par la lentille de collimation (C_1). En passant dans le prisme (D), la lumière est dispersée en ses deux composantes jaune (J) et bleue (B). Finalement, la lentille de focalisation (C_2) « concentre » les rayons dispersés sur le plan de focalisation (PF). Ce type de monochromateur porte le nom de « montage à prisme de Bunsen ».
- (b) : Un rayon lumineux vert (V) pénètre par la fente d'entrée (s) avant d'être redressé en un faisceau parallèle par un miroir concave (C_1). En passant sur le réseau à réflexion (D), la lumière est dispersée en ses deux composantes jaune (J) et bleue (B). Finalement, un deuxième miroir concave (C_2) « concentre » les rayons dispersés sur le plan de focalisation (PF). Ce type de monochromateur porte le nom de « montage à réseau de Czerny-Turner ».

Détecteurs

Le **détecteur**, dans un spectromètre, **va** jouer le rôle qu'a la rétine dans l'œil, c'est-à-dire **convertir les impacts photoniques en impulsions électriques**, qui seront ensuite traitées. Il est donc logique que le premier détecteur utilisé ait été l'œil. Mais cette méthode, trop subjective a rapidement laissé la place à la détection par émulsions photographiques. Comme c'est le cas pour la photographie, la rapidité et la facilité, du traitement numérique, ont progressivement poussé les scientifiques à avoir recours à la détection électrique pour remplacer l'émulsion photographique. Les différents **détecteurs électriques** possèdent plusieurs paramètres caractéristiques qu'il convient de comparer pour déterminer quel type de détecteur convient le mieux à l'utilisation que l'on compte faire du spectromètre (ex. : analyse qualitative et / ou quantitative, mesures en routine et / ou épisodiques, analyse en continu et / ou ponctuelles de phénomènes rapides et / ou lents, etc...). Le tableau suivant reprend ces différents paramètres, ainsi que leur définition :

Paramètre	Définition
Réponse spectrale	<i>Plage des longueurs d'ondes dans laquelle il y a une réponse du détecteur.</i>
Résolution	<i>Capacité du détecteur à discriminer deux point côte à côte comme étant séparés.</i>
Sensibilité	<i>Rapport entre le courant produit et la quantité de lumière reçue.</i>
Efficacité quantique	<i>Probabilité qu'un photon incident provoque « l'apparition » d'un électron.</i>
Ecart dynamique (linéarité)	<i>Rapport entre le signal le plus élevé et le plus faible qui peuvent être enregistrés linéairement.</i>
Rapport signal sur bruit	<i>Rapport entre l'intensité la plus élevée et la plus basse juste au dessus du bruit.</i>
Lag	<i>Quantité de signal restant dans le photoélément de la mesure précédente.</i>
Éblouissement	<i>Possibilité de « débordement » du signal d'une zone intensément illuminée vers les zones voisines.</i>

Barrettes de diodes (PDA = Photo Diode Array) : Ce détecteur est constitué d'une rangée de photodiodes individuelles. Les photodiodes, habituellement constituées d'une couche de semi-conducteur entre deux électrodes, **produisent un courant électrique fonction de la quantité de rayonnement lumineux** qu'elles reçoivent. Ce type de détecteur, comme les autres, présente un certain nombre d'avantages et d'inconvénients, résumés dans le tableau ci-dessous :

Avantages	Inconvénients
<i>Excellente linéarité en concordance avec la lumière incidente</i>	<i>Choix à faire entre la vitesse et la facilité d'utilisation (taille réduite)</i>
<i>Bruit interne faible</i>	<i>Choix à faire entre la vitesse et la sensibilité</i>
<i>Robustesse mécanique, compacité, légèreté et longue durée de vie</i>	<i>Choix à faire entre la vitesse et l'écart dynamique</i>
<i>Réponse spectrale large</i>	
<i>Simplicité et coût réduit</i>	

Les matériaux typiques de fabrication sont :

- **Le silicium (Si)** : **Faible courant d'obscurité** (du à une activation thermique, plutôt que photonique, de la photodiode), **grande vitesse, bonne sensibilité entre 400 et 1000 nm** (idéal autour de 800 - 900 nm).

- **Le germanium (Ge) : courant d'obscurité élevé, vitesse réduite, bonne sensibilité entre 600 et 1800 nm** (idéal autour de 1400 – 1500 nm)
- **L'arsénure de gallium-indium (InGaAs) : coûteux, faible courant d'obscurité, haute vitesse, bonne sensibilité entre 800 et 1700 nm** (idéal autour de 1300 – 1600 nm).

Capteur à transfert de charge (CCD = Charged Coupled Device) : Ce type de détecteur est en général constitué d'un **tableau de pixels** (consistant en une photodiode de silice), qui stockent les charges produites lorsqu'un photon les heurte. Au bout d'un temps déterminé, la **charge accumulée de chaque pixel est transférée de photodiode à photodiode** jusqu'à un registre avant d'être amplifiée et numérisée (AD = Analogic to digital). De par leur fonctionnement même, **les CCD intègrent le signal**, ce qui leur assure un très grand écart dynamique seulement limité par le courant d'obscurité et la vitesse du convertisseur analogique – numérique. Quelques avantages et inconvénients :

Avantages	Inconvénients
<i>Optimisé pour les applications optique</i>	<i>Difficulté de fabrication et coût élevé</i>
<i>En continuelle amélioration depuis son invention en dans les années 70</i>	<i>Fonctionnement qui nécessite plusieurs signaux d'horloges et niveaux d'horloges</i>
<i>Nombreux pixels</i>	<i>Sensibilité aux IR nécessitant parfois l'usage d'un filtre</i>
<i>Grande sensibilité</i>	<i>Consommation électrique importante</i>
<i>Haute vitesse</i>	<i>Faible rapport signal / bruit</i>

Capteur à pixels actifs (APS = Active Pixel Sensor ou encore CMOS = Complementary Metal Oxide Semi-conductor) : Concurrent direct du CCD, il est lui aussi constitué d'un tableau de pixels qui comportent chacun un élément photosensible, un amplificateur et un convertisseur analogique – numérique. C'est en quelque sorte une **version « sur puce » des barrettes de diodes**. En voici les principaux avantages et inconvénients :

Avantages	Inconvénients
<i>Fabrication aisée et coût réduit</i>	<i>Technologie encore à ses balbutiements</i>
<i>Consomme environ 100 fois moins d'énergie qu'un CCD</i>	<i>Vitesse plus réduite</i>
<i>Très haute vitesse</i>	<i>Facteur de remplissage plus petit (puisque chaque pixel a une bonne partie de sa surface qui ne sert pas à la détection = amplificateur et convertisseur)</i>
<i>Pas ou peu d'éblouissement</i>	
<i>Bon rapport signal sur bruit</i>	
<i>Bonne sensibilité UV</i>	

Comparaison de trois détecteurs commerciaux de types différents :

Détecteur	TAOS 102	HAM 1024	Sony 2048
Type	<i>PDA</i>	<i>CMOS</i>	<i>CCD</i>
# pixels, pitch*	102, 85 μm	1024, 25 μm	2048, 14 μm
Sensibilité	100 $V.lx^{-1}.S^{-1}$	22 $V.lx^{-1}.S^{-1}$	160 $V.lx^{-1}.S^{-1}$
Signal / bruit	1000 : 1	2000 : 1	250 : 1
Plage de longueurs d'ondes	360 – 1100 nm	200 – 1000 nm	200 – 1000 nm

*pitch : distance entre deux pixels

Applications de la spectroscopie d'émission

Pour finir la partie de ce cours concernant la spectroscopie d'émission, nous citerons simplement quelques exemples d'applications (les valeurs numériques données dans ces exemples correspondent à l'utilisation d'un ICP-OES) :

- Détection de la présence de métaux lourds, et leur quantification, dans des échantillons d'eau. On peut typiquement détecter une trentaine d'éléments et les quantifier à des concentrations de l'ordre de 0,01 à 5 $\mu g.l^{-1}$.
- Détection d'éléments traces dans des métaux tels que l'or, le cobalt, le nickel ou le palladium (de l'ordre du $\mu g.kg^{-1}$).
- Détermination de la présence de plomb, chrome, cadmium et mercure dans des polymères.
- Analyse d'échantillons cliniques ou pharmaceutiques pour déterminer, par exemple, la quantité de sodium, potassium, magnésium, calcium, aluminium et chlore qu'ils contiennent.

Aspect pratique (absorption)

Bref historique

L'historique de la spectroscopie d'absorption atomique est lié aux observations du spectre solaire au début du 19^{ème} siècle. En 1802, Wollaston découvrit des raies « noires » dans le spectre brillant de la lumière solaire. Ce phénomène, étudié plus en détails par Fraunhofer (1814), fut partiellement interprété par Brewster (1832) et élucidé par Kirchhoff (1860) qui montra que les raies noires étaient dues à l'absorption par divers éléments (H, O, Ca, Na, etc.) présents dans l'atmosphère solaire. Avec Bunsen (1861), Kirchhoff jetait ainsi les bases d'une nouvelle méthode d'analyse chimique. Ils montrèrent notamment, par une

expérience désormais classique (figure 4.11), que la raie jaune typique émise par le sodium dans une flamme était identique à la raie « noire » cataloguée D dans le spectre solaire. A la suite de ses expériences, Kirchhoff émit la loi suivante, base de l'absorption atomique : ***tout corps chimique peut absorber certaines radiations qu'il émet lui-même.***

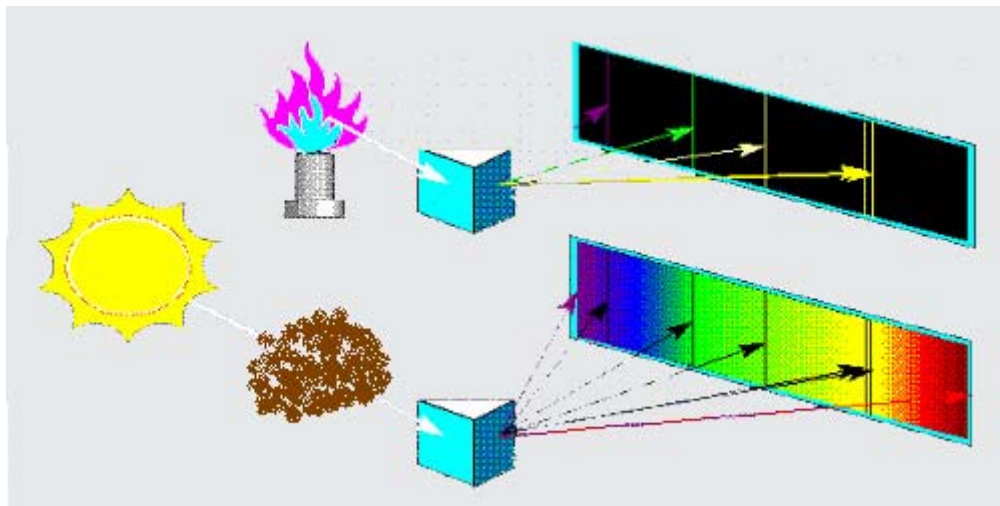


Figure 4.11. : Schéma de l'expérience de Kirchhoff et Bunsen : Le schéma du dessus représente la dispersion du rayonnement d'émission du sodium et celui du dessous, les raies « noires » (d'absorption) obtenues lors de la dispersion d'un rayonnement solaire après passage au travers d'un nuage de sodium. On voit que les raies d'émission correspondent bien aux raies d'absorption pour l'élément sodium.

Pendant près d'un siècle, cette méthode potentielle d'analyse chimique fut utilisée quasi exclusivement par les astronomes pour déterminer la concentration d'éléments dans l'atmosphère des étoiles, la seule exception notable étant les travaux de Wood (1909) qui constata que la raie émise par le mercure à 253,6 nm était réabsorbée par les vapeurs de cet élément et exploita ce phénomène pour détecter des traces de ce métal toxique dans l'air. Ce furent Alkemade et Milatz aux Pays-Bas et Walsh en Australie qui, indépendamment, en 1955, firent ressortir l'intérêt de l'absorption atomique comme méthode générale d'analyse élémentaire. L'absorption atomique est devenue une technique remarquable par sa sensibilité, sa sélectivité et sa rapidité.

Généralités

Nous savons qu'un atome excité thermiquement ou électriquement à un état E_2 émet une radiation de fréquence ν lorsqu'il revient à un état inférieur E_1 . C'est le phénomène d'émission que nous avons déjà amplement étudié et qui est régi par l'équation de Planck $h \cdot \nu = E_2 - E_1$. L'absorption atomique résulte du processus inverse, à savoir ***l'absorption du photon $h \cdot \nu$ (de même énergie) qui fait passer l'atome de l'état E_1 à l'état E_2 (d'énergie supérieure).***

Ainsi, **l'intensité d'une onde lumineuse** de longueur d'onde λ (I^λ) **traversant un échantillon** homogène **s qui absorbe** à cette longueur d'onde, **diminuera progressivement pendant toute la durée de son trajet** à travers l'échantillon. Il a été déterminé qu'il existe une proportionnalité entre la fraction absorbée (dI / I) et l'épaisseur traversée dx , normale au trajet lumineux. De là, on peut déduire : $\frac{dI}{I} = -k_s^\lambda dx$. Dans cette relation, k_s^λ est une constante pour une longueur d'onde et un milieu donnés. L'intégration de cette équation pour un trajet allant de 0 à la longueur l de l'échantillon, ce qui correspond à la diminution de l'intensité lumineuse depuis I_0 (avant passage dans s) jusqu'à I (après passage dans s), donne une équation appelée **loi de Lambert** : $\ln \frac{I_0^\lambda}{I^\lambda} = k_s^\lambda \cdot l$. Cette dernière relation s'écrit fréquemment en passant aux **logarithmes décimaux** et on appelle « **absorbance** », A_λ , le rapport $A_\lambda \equiv \log \frac{I_0^\lambda}{I^\lambda} = \frac{k_s^\lambda}{2,302} \cdot l \equiv \varepsilon_s^\lambda \cdot l$. Dans cette relation, ε_s^λ est appelé **coefficient d'absorption** à la longueur d'onde λ du milieu s. Il arrive également que l'on parle de transmission au lieu d'absorbance, pour désigner, cette fois, le pourcentage de lumière transmise, soit $T_\lambda \% \equiv \frac{I^\lambda}{I_0^\lambda} \times 100$ et on a ainsi : $A = \log \frac{100}{T}$.

Notons que toutes ces considérations sont valables non seulement pour l'absorption atomique, mais également pour l'absorption moléculaire (spectroscopie UV-Vis) que nous allons étudier plus en détail dans une section ultérieure. Sachant cela, nous pouvons poursuivre notre raisonnement au cas d'une solution assez diluée pour laquelle l'absorbance du soluté (1) est donnée par la relation :

$$\boxed{A = \varepsilon_1^\lambda \cdot C_1 \cdot l} \text{ loi de Beer-Lambert}$$

Les unités les plus courantes sont la mole par litre pour la concentration (C en mol.l^{-1}) le centimètre pour la longueur (l en cm) et, dès lors, le coefficient d'absorption molaire est exprimé en litre par centimètre par mole (ε en $\text{l.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) puisque **l'absorbance n'a pas d'unité**. Il est important de garder à l'esprit que **des écarts par rapport à la loi de Beer-Lambert peuvent exister**. Ces déviations peuvent avoir **deux origines** :

- **Chimique ou physico-chimique** : Si la concentration en soluté est trop élevée, il peut apparaître des interactions entre ses molécules, ainsi qu'une modification de

l'indice de réfraction de la solution, ce qui peut faire varier le coefficient d'absorption molaire.

- **Instrumentale :**

- o Si la **lumière incidente n'est pas suffisamment monochromatique**, c'est-à-dire si la largeur de la bande spectrale incidente n'est pas suffisamment petite vis-à-vis de la largeur de la bande spectrale d'absorption, l'absorbance n'est plus une fonction linéaire de la concentration.
- o Le rayonnement sortant d'un monochromateur peut être contaminé par de la **lumière diffuse** (provenant de diffusions et de réflexions dans le montage), engendrant le même genre de problème que la polychromaticité de la lumière incidente.
- o La **non linéarité du détecteur** peut également causé un écart apparent à la loi de Beer-Lambert.

Composition d'un spectromètre d'absorption atomique

Schéma général

La figure 4.12 représente le schéma d'un spectromètre d'absorption atomique :

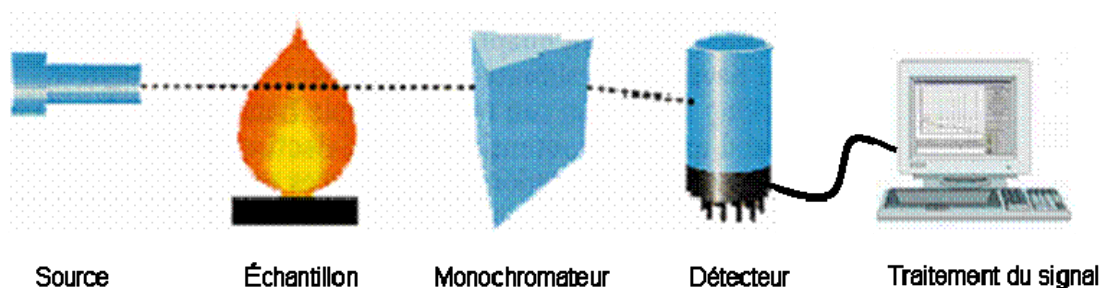


Figure 4.12. : Schéma général d'un spectromètre d'absorption atomique : Une source de rayonnement (ici, une lampe), un échantillon (ici, l'atomiseur est une flamme), un monochromateur (ici, un prisme), un détecteur (ici, une photodiode) et un système de traitement du signal (ici, un ordinateur).

Les différents éléments constitutifs en sont :

- **Une source** émettant le spectre de raies de l'élément à doser.
- **Un atomiseur** qui transforme l'échantillon (solution) à analyser en une population d'atomes.
- **Un monochromateur** qui isole la raie de résonance en éliminant les autres raies de la source et autant que possible, l'émission propre de la flamme.

- **Un photomètre** à détection photoélectrique qui mesure l'intensité de la raie de résonance en présence et en l'absence de la population d'atomes absorbants dans la flamme.

La précision des mesures, dans ce type de système à simple faisceau, est **tributaire de la stabilité de l'ensemble** et de l'atomiseur en particulier, en fonction du temps. Il n'est possible d'**éliminer ce problème** qu'en ayant recours au **système à double faisceau**.

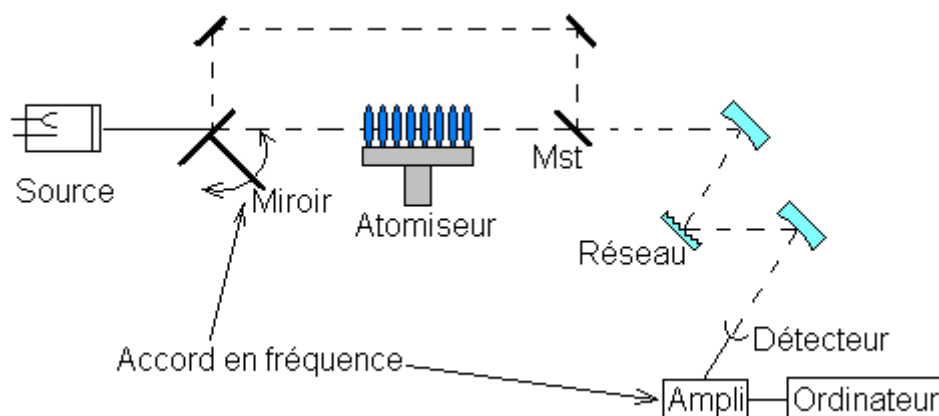


Figure 4.13. : Schéma d'un spectrophotomètre d'absorption atomique à double faisceau : Un miroir rotatif permet à la fois de hacher la lumière (ce qui permet de diminuer l'influence de l'émission d'excitation de l'élément analysé, dans la flamme) et de la faire passer alternativement dans l'atomiseur et dans le faisceau de référence. Les deux faisceaux sont alors recombinés géométriquement par un miroir semi-transparent (Mst) situé derrière l'atomiseur.

Sources

Les **qualités essentielles d'une source** utilisable en spectroscopie optique sont : une **stabilité** et une **puissance suffisantes**. La puissance lumineuse d'une source varie de manière exponentielle avec la puissance électrique du générateur. La stabilité est donc assurée par la régulation de la puissance électrique.

Lampes à vapeur de métal : Consistent en une enceinte transparente contenant l'**élément gazeux à basse pression**. L'excitation des raies caractéristiques se produit par application d'une **différence de potentiel entre deux électrodes**. La conduction se fait par ionisation du métal : ordinairement, un chauffage initial est requis pour obtenir une pression de vapeur suffisante : dès que l'ionisation a débuté, elle se maintient d'elle-même. À côté du spectre de raies, les lampes à vapeur métallique produisent un spectre continu dont l'intensité dépend de la nature du métal et de la pression dans la lampe. Les lampes les plus courantes sont :

- La lampe à vapeur de mercure : séries de raies de 254 à 734 nm.
- La lampe à vapeur de sodium : 2 raies dominantes à 589,0 et 589,6 nm.

Lampes à cathode creuse : De tels systèmes produisent des spectres de raies caractéristiques d'un grand nombre d'éléments. La figure 4.14 en donne un schéma. La **cathode est construite au moyen du métal dont on désire mesurer le spectre ou est recouverte d'une couche de ce métal**. Ces lampes sont donc **spécifiques**. On construit cependant des lampes multi-élémentaires dans lesquelles la cathode est recouverte d'un mélange des éléments à analyser. Un potentiel appliqué entre les électrodes provoque l'ionisation du gaz et on obtient un courant de 5 à 10 mA par migration des ions aux électrodes. Si le potentiel est suffisant, les cations en heurtant la cathode lui arrachent des atomes de sa surface, ce qui produit un nuage atomique (processus de pulvérisation). Une partie de ces atomes est dans un état excité, ils retournent vers l'état fondamental par émission de radiations caractéristiques. La conformation cylindrique de la cathode favorise la concentration du rayonnement en une région limitée du tube. Elle augmente aussi la redéposition, sur la cathode, des atomes de métal plutôt que sur les parois du tube.

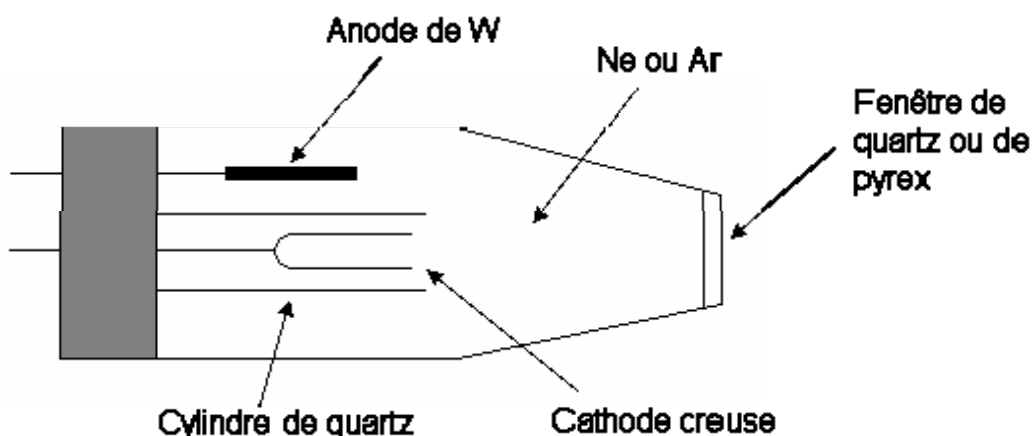


Figure 4.14. : Schéma d'une lampe à cathode creuse : La cathode creuse est fabriquée au moyen du métal dont on désire mesurer le spectre ou est recouverte d'une couche de ce métal ou d'un mélange de métaux.

Atomiseurs

Le rôle de l'atomiseur est de **réaliser une population d'atomes représentative de la composition de l'échantillon en solution**.

Atomiseurs à flamme : Nous n'entrerons pas ici dans les processus qui se produisent dans le système nébuliseur-brûleur, ni des exigences de stabilité de fonctionnement, ces deux points ayant déjà été abordés lors de l'étude de l'émission dans la flamme. Dans le cas présent, la flamme doit être suffisamment chaude pour obtenir une atomisation maximale ; elle ne peut

également être trop chaude car on veut éviter au maximum les phénomènes d'excitation et d'ionisation. Nous avons vu, cependant, que même à 3000-4000 K, la proportion d'atomes excités est faible, sauf pour les éléments à très bas potentiel d'ionisation. **La population est donc essentiellement constituée, en général, d'atomes neutres non excités.** Il y a par ailleurs moyen de pallier aux inconvénients dus à l'émission de flamme par « hachage » du faisceau incident, mais nous n'entrerons pas dans les détails de ce procédé.

Le problème de formation d'oxydes représente un autre problème technique à contourner. On le minimise soit en augmentant la température de la flamme, soit en utilisant un mélange gazeux plus riche en combustible. Les flammes les plus courantes sont : Air – propane ≈ 1950 °C, air – acétylène ≈ 2200 °C et N_2O – acétylène ≈ 2950 °C.

Fréquemment, on utilise des brûleurs allongés d'un **trajet optique atteignant 10 cm**, ce qui augmente la sensibilité, et la nébulisation est faite par ultrasons, technique qui fournit des gouttelettes de volume plus uniforme que par simple aspiration.

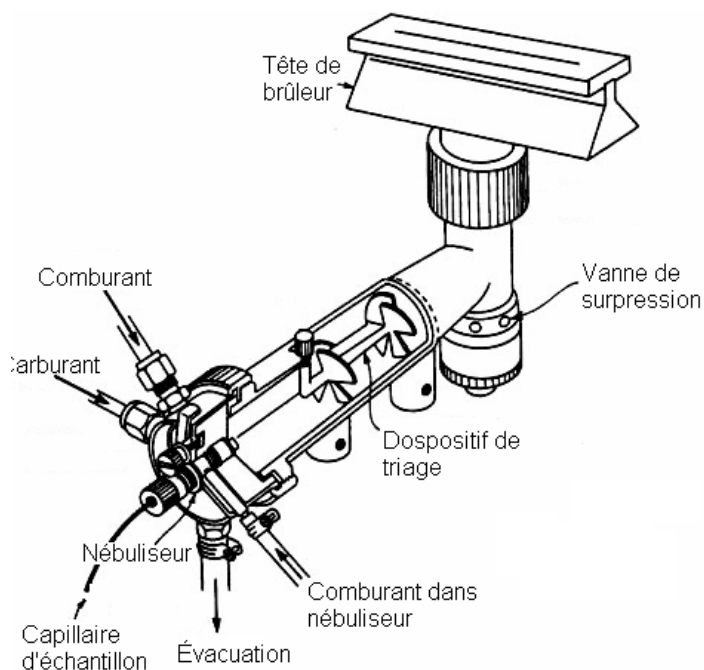


Figure 4.15. : Schéma d'un brûleur de spectromètre d'absorption atomique : Notons spécifiquement le nébuliseur, qui assure l'aspiration et la pulvérisation de l'échantillon dans la chambre de mélange des gaz. Les gouttelettes qui seraient trop grosses pour assurer une bonne atomisation dans la flamme sont précipitées par le dispositif de triage, avant de s'écouler vers l'évacuation.

Atomiseurs sans flamme – fours en graphite : Le système le plus utilisé est le four tubulaire de Massmann (Figure 4.16). Le **chauffage est réalisé par effet Joule** dans le tube graphite lui-même. On introduit un petit volume de solution (5 – 10 μl) dans un tube par l'orifice (a) du tube de graphite. En général, on a à sa disposition la sélection d'un programme automatique qui assure les meilleures performances dans chaque cas particulier. Par exemple : séchage 15" à 100 °C, minéralisation 60" à 400 °C, atomisation 10" à 2100 °C (mesure de l'absorbance), nettoyage de four 5" à 2600 °C. **La limite de détection peut être 1000 fois plus basse avec le four de Massmann qu'avec une flamme.** La **cadence d'analyse est cependant plus faible qu'avec une flamme.**

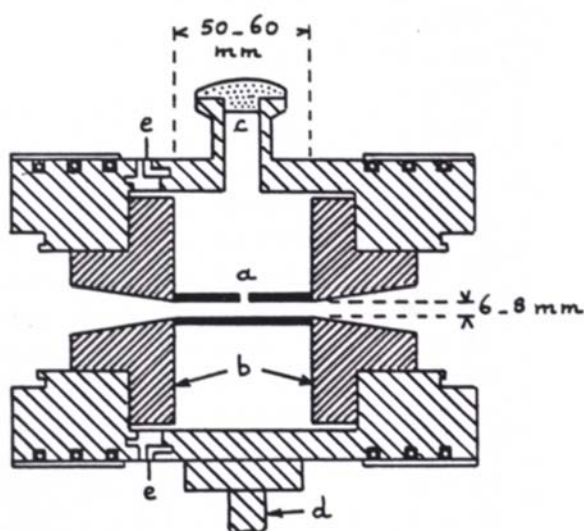


Figure 4.16. : Schéma d'un four en graphite de type Massmann :

- a) Orifice du tube de graphite
- b) Cône en graphite
- c) Ouverture d'introduction de l'échantillon
- d) Support
- e) Isolant

Monochromateurs

Cfr. spectromètre d'émission atomique, avec une prédominance des systèmes à réseau.

Détecteurs

Cfr. spectromètre d'émission atomique.

Avantages et inconvénients de la spectroscopie d'absorption atomique

En dépit de la nécessaire mise en solution des échantillons, qui peut être lente et délicate, on peut citer au crédit de l'absorption atomique :

- **Rapidité des mesures**
- **Spécificité spectrale**
- **Bonne précision relative**
- **Excellente limite de détection** pour un grand nombre d'éléments. A ce niveau, d'ailleurs, l'expérience montre que l'émission et l'absorption atomiques sont deux techniques complémentaires.

Par contre, la nature même de la source (majoritairement des lampes à cathode creuse) **proscrit l'analyse multiélémentaire simultanée**. Il s'agit donc d'une **analyse séquentielle**. Nous l'avons signalé, le commerce fournit des lampes multiélémentaires, mais, en général, leur rapport signal / bruit est plus faible que celui des lampes monoélémentaires. En outre, le risque d'interférence augmente avec le nombre d'éléments. Les lampes multiélémentaires peuvent cependant être utiles en analyse de routine.

Applications de la spectroscopie d'absorption atomique

Elles touchent de nombreuses disciplines et sont souvent comparables aux applications de l'émission atomique. En voici quelques unes :

- Analyse clinique : analyse de métaux dans les fluides biologiques comme le sang et l'urine.
- Analyse environnementale : détermination de la quantité de certains éléments dans l'eau des rivières, de la mer, de l'eau potable et dans le pétrole.
- Industrie pharmaceutique : L'utilisation courante de catalyseurs (métalliques) dans la synthèse de médicaments, nécessite la vérification de l'absence de traces de ce dernier dans les produits finis.
- Industrie minière : En déterminant la quantité d'un élément déterminé dans des échantillons de minerais, il est possible d'évaluer la rentabilité de l'exploitation de ces minerais.
- Médecine légale : Dosage de substances toxiques (ex. : arsenic) dans des tissus (cheveux, ongles, etc.)
- Alimentation et cosmétique : Dosage de substances toxiques.

4.2. Spectroscopie UV – Vis

Plusieurs techniques instrumentales reposent sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine s'étendant du proche UV au très proche IR, (nommé « l'UV-Visible »), soit entre 180 et 1100 nm. Cette partie du spectre, qui englobe les radiations visibles pour l'œil humain, a été abondamment étudiée d'un point de vue fondamental. Elle est relativement pauvre en informations concernant les structures des composés, c'est pourquoi elle a été progressivement reléguée au second plan par d'autres méthodes physico-chimiques plus performantes. Par contre, l'absorbance des composés dans le proche UV et le visible est exploitée de manière intensive en analyse quantitative, par application de la loi de Beer-Lambert, dont nous avons déjà parlé. Enfin, l'essor pris par la chromatographie liquide a favorisé le développement de détecteurs UV-Vis perfectionnés à la base d'un mode d'obtention des chromatogrammes très courant, accompagné d'une méthode d'identification des composés élués.

Aspect théorique

Puisqu'en pratique, c'est sans doute celui auquel vous risquez le plus de vous retrouver confronté, nous allons principalement étudier le cas des **molécules organiques**, lesquelles **possèdent des électrons π , σ et n** .

Les énergies d'excitation d'électrons intervenant dans les liaisons simples au sein de molécules organiques sont élevées et se trouvent dans l'UV lointain ($\lambda < 185$ nm). En raison des difficultés expérimentales associées aux travaux dans cette région du spectre (nécessité de travailler dans le vide, puisque la majorité des matériaux optiques deviennent opaques en deçà de 185 nm), la plupart des études absorptiométriques de composés organiques portent sur une région du spectre de $\lambda > 185$ nm. Elles sont donc **limitées à un certain nombre de groupes fonctionnels, appelés chromophores dont les électrons de valence ont des énergies d'excitation assez basses**.

Contrairement à ce qui se passe dans la spectroscopie d'absorption et d'émission atomique, les molécules d'un échantillon à analyser par spectroscopie UV subissent de nombreuses interactions, non seulement entre elles, mais également avec un éventuel solvant. En outre, le **spectre UV est constitué en fait de la superposition des transitions de rotation** (que nous n'aborderons pas dans le cadre de ce cours), **de vibration** (que nous étudierons dans la section consacrée à la spectroscopie IR) **et électroniques**. Il résulte, de ces deux phénomènes, que **les spectres électroniques des molécules organiques ont, en général, l'allure de bandes larges et leur interprétation détaillée n'est pas possible**.

Seuls les composés moléculaires dont la composition atomique est très simple, donnent, à l'état gazeux, des spectres de raies.

Cette technique, constitue donc plus une **méthode de dosage** (en appliquant la loi de Beer-Lambert) qu'une méthode d'analyse.

Dans l'UV-Vis, l'impact des photons issus de la source sur une molécule modifie le terme $E_{\text{élec}}$ de la relation générale ($E_{\text{tot}} = E_{\text{élec}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}}$) qui exprime la quantification de l'énergie de toute molécule isolée. La perturbation de $E_{\text{élec}}$ est accompagnée de la variation des termes E_{rot} et E_{vib} correspondants. Les transitions possibles au sein de chaque molécule sont donc très nombreuses et concernent les électrons de valence.

Lorsque les atomes s'unissent pour former des molécules, il apparaît des orbitales moléculaires résultant du recouvrement positif ou négatif des orbitales atomiques. Elles sont occupées (OM liantes) ou vacantes (OM* antiliantes) à l'état fondamental et ne peuvent contenir au maximum, que deux électrons. À l'état fondamental, les électrons occupent les orbitales de plus basses énergies (comme pour les orbitales atomiques). En prenant pour exemple les composés rencontrés en chimie organique, formés par la réunion d'atomes légers (H, C, N, O), les transitions dites « vibroniques » ont pour origine les électrons engagés dans les liaisons σ et π , ou dans les doublets non-liants n , d'où le terme de « spectre électronique ». Au cours des transitions, des modifications de polarité des liaisons surviennent qui ont fait donner aux spectres, dans ce domaine, le nom générique de « spectres de transfert de charge ».

L'absorption de photons se traduit par des transitions d'électrons engagés dans les OM situées à la frontière entre les derniers niveaux occupés de l'état fondamental et les premiers niveaux non occupés de l'état fondamental et les premiers niveaux non occupés des états excités. Quand un électron est promu dans une orbitale d'énergie supérieure par effet d'un photon incident, son état de spin est conservé du moins dans un premier temps. C'est l'état singulet. Ensuite, le spin peut se retourner pour donner l'état triplet un peu plus stable. Chaque transition est caractérisée à la fois par la longueur d'onde et par son coefficient d'absorption molaire, ϵ , à cette longueur d'onde (comme nous l'avons déjà vu).

Comme le montre la figure 4.39, les énergies des divers types d'orbitales diffèrent de manière significative et on peut dire, de manière assez générale, que le **niveau énergétique d'un électron non liant se situe entre les niveaux des orbitales liantes et antiliantes**.

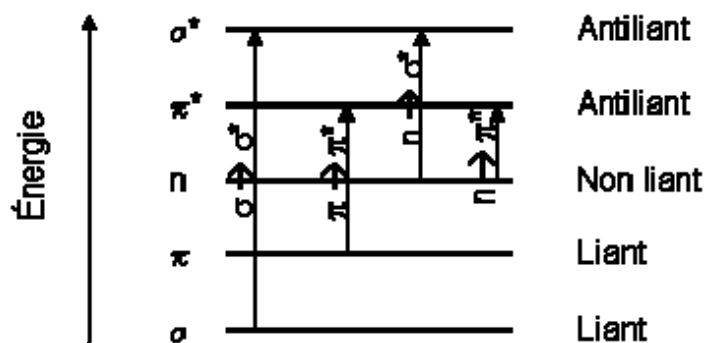


Figure 4.39. : Niveau relatif des divers types d'orbitales moléculaires d'une molécule organique.

L'absorption de radiation UV-Vis. peut conduire à des transitions entre certains des niveaux. Comme le montre la figure 4.39, il s'agit de $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$.

- Les **transitions $\sigma \rightarrow \sigma^*$** correspondent, comme nous l'avons déjà signalé, à une **variation énergétique importante** (UV lointain) que nous n'étudierons pas ici, puisqu'elles ne se trouvent jamais dans la zone aisément accessible de l'UV (ex. : le méthane, qui ne contient que des liaisons C-H, a un maximum d'absorption à 125 nm).
- Les **transitions $n \rightarrow \sigma^*$** se produisent dans le cas de composés saturés contenant des **paires électroniques libres** (électrons non liants). Ces transitions **requièrent moins d'énergie que les transitions $\sigma \rightarrow \sigma^*$** . Elles correspondent à des pics d'absorption compris entre 150 et 250 nm. Le tableau suivant fournit quelques données relatives aux transitions $n \rightarrow \sigma^*$. On y constate que l'énergie correspondant à ces transitions dépend surtout de la nature de la liaison et, dans une moindre mesure, de la structure de la molécule.

Composé	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ (l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	Composé	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ (l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
H ₂ O	167	1480	(CH ₃) ₂ S	229	140
CH ₃ OH	184	250	(CH ₃) ₂ O	184	2520
CH ₃ Cl	173	200	CH ₃ NH ₂	215	600
CH ₃ I	258	365	(CH ₃) ₃ N	227	900

- Les **transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$** sont responsables de la plupart des applications de la spectroscopie d'absorption des composés organiques, car, elles **représentent des variations d'énergie correspondant à une région spectrale comprise entre 200 et 700 nm**. Bien entendu, ces deux types de transition requièrent la présence de groupes fonctionnels non saturés fournissant des orbitales π . Strictement parlant **le terme chromophore s'applique à ces groupes fonctionnels non saturés**.

Les $\epsilon_{\max}$ des pics correspondant aux transitions $n \rightarrow \pi^*$ sont **très modestes, de 10 à 100 l.mol⁻¹.cm⁻¹**, tandis que pour les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$, les $\epsilon_{\max}$ **se situent le plus souvent entre 10³ et 10⁴**.

D'autre part, les solvants ont une influence différente sur les deux types de transition : les pics associés aux **transitions $n \rightarrow \pi^*$** sont généralement **déplacés vers les plus courtes longueurs d'onde (effet hypsochromique ou « blue shift »)** avec l'augmentation de la polarité du solvant, tandis que **fréquemment** (mais pas toujours) l'effet inverse (**bathochromique ou « red shift »**) est observé **pour les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$** . L'effet hypsochromique provient apparemment de la **solvatation au niveau de la paire électronique libre, ce qui abaisse l'énergie de l'orbitale n**. L'effet le plus spectaculaire de ce type (déplacement de 30 nm ou plus) est observé avec des solvants polaires tels que l'eau ou les alcools, qui donne lieu à des **liaisons hydrogènes** entre solvant et paire électronique libre du soluté. Dans le cas présent, l'énergie de l'orbitale n est abaissée d'une valeur approximativement égale à l'énergie de liaison hydrogène. Lorsque la transition $n \rightarrow \pi^*$ se produit, le seul électron n restant ne peut maintenir cette liaison hydrogène, si bien que l'énergie de l'état excité résultant n'est pas affecté par ce type d'interaction avec le solvant.

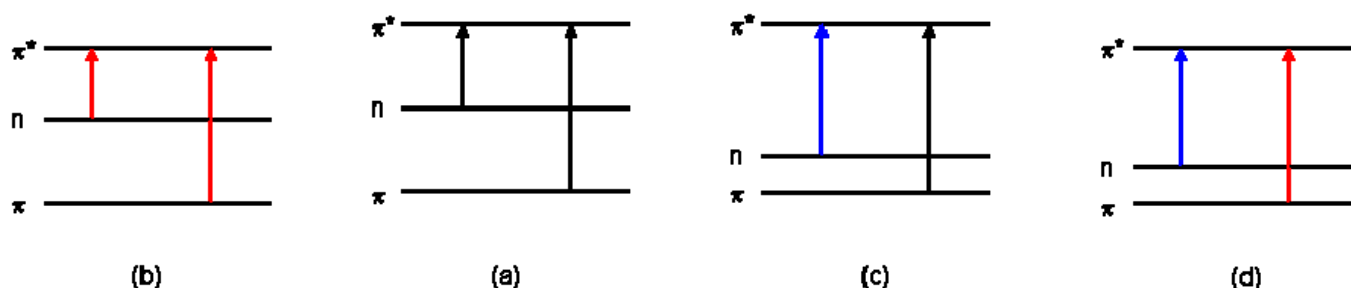


Figure 4.40. : Schéma des effets bathochromique et hypsochromique :

- (a) : Schéma des niveaux énergétiques des orbitales n, π et π^* d'une molécule organique.
- (b) : Illustration de l'effet bathochromique sur les niveaux d'énergies des orbitales n, π et π^* de la même molécule organique, dans un solvant polaire. On voit que tous les niveaux énergétiques sont abaissés par rapport au schéma (a), le niveau de l'orbitale π^* l'étant un peu plus que celui des autres. Il résulte de ce phénomène, une diminution de l'énergie des transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$, c'est l'effet bathochromique (red shift).
- (c) : Illustration de l'effet hypsochromique sur les niveaux d'énergies des orbitales n, π et π^* de la même molécule organique, dans un solvant polaire. On voit que le niveau énergétique de l'orbitale n est fortement abaissé et que les niveaux des autres orbitales n'ont pas bougé par rapport au schéma (a). Il résulte de ce phénomène, une augmentation de l'énergie de la transitions $n \rightarrow \pi^*$, c'est l'effet hypsochromique (blue shift). La transition $\pi \rightarrow \pi^*$, elle, n'est pas affectée.
- (d) : Illustration de l'effet global sur les niveaux d'énergies des orbitales n, π et π^* de la même molécule organique, dans un solvant polaire. On voit que le niveau énergétique de l'orbitale n est fortement abaissé et que les niveaux des autres orbitales n'ont que faiblement baissé par rapport au schéma (a). Il résulte de ce phénomène, un effet globalement hypsochromique sur la transition $n \rightarrow \pi^*$ et un effet bathochromique sur la transition $\pi \rightarrow \pi^*$.

Un second effet dû au solvant et qui affecte **à la fois** les transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$ conduit à un **effet bathochromique** avec l'augmentation de la polarité du solvant. Cet **effet** est **faible** (< 5 nm) et complètement masqué dans les transitions $n \rightarrow \pi^*$ par l'effet hypsochromique que nous venons de discuter. Il est dû au fait que les **forces de polarisation entre le solvant et le soluté tendent à diminuer à la fois les niveaux énergétiques fondamentaux et excités, l'effet sur ceux-ci étant plus marqué**. Ces deux phénomènes sont résumés schématiquement dans la figure 4.40.

Nous avons vu que la délocalisation des électrons π augmente avec le processus de conjugaison : les orbitales correspondantes font intervenir 4 (ou plus) centres atomiques. **L'effet de la délocalisation est d'abaisser le niveau d'énergie de l'orbitale π^* et de lui donner un caractère plus faiblement antiliant**. Le résultat en est un déplacement des maxima d'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde (**effet bathochromique** = « red shift»). Les corrélations que l'on déduit sont cependant largement empiriques. Comme le montre le tableau suivant, **les absorptions des chromophores multiples présents dans une même molécule sont approximativement additives si les chromophores sont séparés par plus d'une liaison simple**. Au contraire, le processus de conjugaison a un effet marqué sur les propriétés spectrales.

Composé	Type	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\varepsilon_{\max}$ (l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	1 C=C	184	~10 000
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	2 C=C ⁽¹⁾	185	~20 000
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	2 C=C ⁽²⁾	217	21 000
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	3 C=C ⁽²⁾	250	35 000
benzène	1 benzène	184 (E ₁)	~60 000
		204 (E ₂)	7900
		256 (B)	200
styrène	1 benzène + 1 C=C ⁽²⁾	244 (E ₂)	12 000
		282 (B)	450
naphtalène		286 (E ₂)	9300
		312 (B)	289
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	1 cétone	282	27
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	1 cétone + 1 C=C ⁽¹⁾	278	30
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$	1 cétone + 1 C=C ⁽²⁾	324	24
		219	3600

⁽¹⁾ : non conjugué(e)s ; ⁽²⁾ : conjugué(e)s

On voit bien, dans le tableau précédent, qu'il y a un **effet bathochromique important** pour le 1-3 butadiène par rapport au diène non conjugué. **Quand plusieurs doubles liaisons sont conjuguées**, l'effet est encore plus important. Des observations analogues peuvent être faites quand deux groupes carbonyles ou carboxyliques sont conjugués. Dans le cas d'aldéhydes ou de cétones non saturées, le faible pic d'absorption dû aux transitions $n \rightarrow \pi^*$ est déplacé vers les grandes longueurs d'onde en raison de la conjugaison également. En outre, apparaît un pic important d'absorption dû aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$: en l'absence de conjugaison, ce pic se trouve dans l'UV lointain. Par ailleurs, **l'effet bathochromique dû à la conjugaison de chromophores est souvent associée à l'effet hyperchromique (augmentation de $\epsilon_{\max}$) qui peut être important.**

La présence sur les chromophores, de substituants qui, eux-même, ne produisent pas d'absorption pour $\lambda > 200$ nm (ces substituants sont appelés auxochromes), modifie cependant de manière notable le spectre d'absorption du chromophore. L'effet est particulièrement bien marqué lors de la substitution par des groupements tels que -OH, -NH₂, -CH₃, -SH, -Cl, -Br... dans le noyau benzénique. Ainsi, comme nous l'avons noté dans le tableau ci-dessus, l'absorption par le benzène (qui résulte de transitions $\pi \rightarrow \pi^*$) donne 3 pics, dont deux appelés respectivement bande E₂ et bande B, sont situées au-delà de 200 nm. Le tableau suivant fait ressortir l'effet bathochromique et, dans certains cas, l'effet hyperchromique, des divers substituants auxochromiques au niveau du noyau benzène.

Composé	Bande E ₂		Bande B	
	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ (l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ (l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
benzène	204	7900	256	200
toluène	207	7000	261	300
m-xylène	-	-	263	300
chlorobenzène	210	7600	265	240
phénol	211	6200	270	1450
ion phénolate	235	9400	287	2600
aniline	230	8600	280	1430
ion anilinium	203	7500	254	160
thiophénol	236	10 000	269	700

Les constituants auxochromiques ont au moins une paire d'électrons n qui interagissent avec les électrons π du cycle. Apparemment, l'effet est une **stabilisation du niveau π^* , ce qui conduit au déplacement bathochromique.** L'effet auxochromique est

plus prononcé pour le noyau phénolate que pour le phénol car l'anion possède une paire libre supplémentaire qui contribue aux interactions avec le noyau benzénique. Au contraire, l'effet bathochromique disparaît lorsque se forme l'ion anilinium puisqu'il y a disparition de la paire libre sur l'azote.

Règles de Woodward-Fieser

L'analyse structurale à partir des spectres électroniques est assez aléatoire, dans la mesure où leur relative simplicité a pour corollaire un faible apport d'informations. Dans les années 40, cependant, avant l'arrivée des techniques plus puissantes d'identification dont nous disposons à présent, la spectrométrie UV-Vis a été utilisée à cette fin. L'étude des spectres d'un grand nombre de molécules a permis d'établir des corrélations entre structures et maxima d'absorption. Les plus connues sont les règles empiriques dues à Woodward, Fieser et Scott, qui concernent les diènes et composés carbonylés insaturés. A partir de tableaux rassemblant, sous forme d'incréments, les divers facteurs et particularités de structure à prendre en compte, on peut prévoir la position de bandes d'absorption $\pi \rightarrow \pi^*$ de ces systèmes conjugués particuliers (Exemples en classe).

Aspect pratique

Composition d'un spectromètre d'absorption moléculaire

Schéma général

Le schéma général d'un spectromètre d'absorption moléculaire (figure 4.41) reprend globalement les mêmes éléments qu'un spectromètre d'absorption atomique, si ce n'est que la **sélection de la longueur d'onde se fait ici en amont de l'échantillon**.

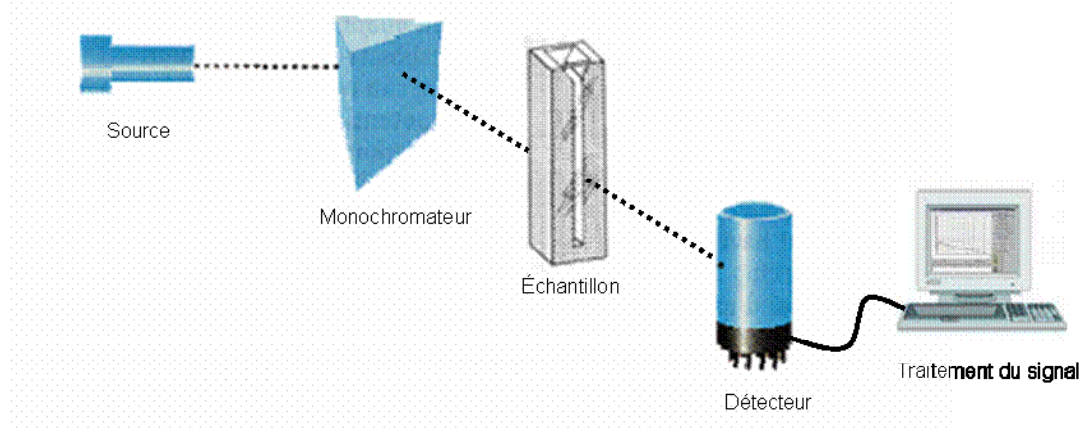


Figure 4.41. : Schéma général d'un spectromètre d'absorption moléculaire : Une source de rayonnement (ici, une lampe), un monochromateur (ici, un prisme), un échantillon (ici, une solution dans une cuvette), un détecteur (ici, une photodiode) et un système de traitement du signal (ici, un ordinateur).

Sources

Pour la spectroscopie d'absorption UV-Vis, on utilise des sources fournissant un **spectre continu aussi intense que possible**.

Lampes à hydrogène ou à deutérium : On obtient un spectre continu dans l'UV par **décharge électrique dans le gaz à basse pression**. La décharge produit une molécule excitée d'énergie quantifiée E_{H_2} qui se dissocie en deux atomes animés d'énergie cinétique E_{CH_1} et E_{CH_2} . Le phénomène est accompagné de l'émission d'un photon $h\nu$ dans l'UV. On a donc $E_{H_2} = E_{CH_1} + E_{CH_2} + h\nu$. Comme la somme des énergies cinétiques peut varier de 0 à E_{H_2} et ce, de manière continue, l'énergie des photons varie aussi de façon continue. On obtient ainsi, en pratique, une **source continue utilisable entre 160 et 375 nm**. En conséquence, les fenêtres du tube à décharge doivent être constituées de **quartz, transparent dans cette zone**. On peut provoquer l'excitation de différentes façons :

- Soit par **décharge entre deux électrodes** d'aluminium entre lesquelles une différence de potentiel de 2000 à 6000 V est appliquée ; un refroidissement par eau est requis aux puissances élevées.
- Soit par **formation d'un arc** entre un filament recouvert d'oxyde et chauffé par effet Joule, et une électrode métallique placée à un potentiel de +40 V, par exemple, par rapport au filament.

Un choix judicieux de la forme des électrodes permet d'obtenir une source de rayonnement UV de forme sphérique et de diamètre de 1 à 1,5 mm. L'emploi de D_2 permet d'obtenir des sources lumineuses de volume quelque peu plus élevé.

Lampes à filament de tungstène : C'est certainement la source la plus utilisée dans le visible et l'IR. La **distribution énergétique est grosso modo, celle d'un corps noir** (que vous avez peut-être étudié dans votre cours de physique). Rappelons-en les caractéristiques : le **maximum d'émission se fait à une longueur d'onde qui varie par l'inverse de la température / l'énergie totale émise par unité de temps et de surface de l'émetteur est proportionnelle à la quatrième puissance du voltage appliqué / à une température donnée, l'énergie émise ΔE dans la tranche donnée de longueur d'onde $\Delta \lambda$ au-delà du maximum varie proportionnellement à $1/\lambda^5$** . La température normale d'un filament de tungstène est de 2870 K. A cette température, la plus grande partie de l'énergie est émise dans l'IR. Cette source est utile pour la **zone comprise entre 320 et 2500 nm**. Comme, dans le visible, l'énergie émise par la lampe à filament de tungstène varie comme la quatrième puissance du voltage appliqué, une régulation rigoureuse du générateur s'impose (régulation électronique ou, plus simplement, batterie). Notons finalement qu'à présent, il n'est pratiquement plus fait usage que de lampes dites « halogènes ». Ces dernières nécessitent une température élevée pour bien fonctionner, l'enveloppe de ces lampes est donc constituée de quartz, ou de verre spécial, plus résistants. **La présence de l'halogène permet d'augmenter la durée de vie de la lampe** en s'additionnant au tungstène sublimé, dans la partie « froide » de l'ampoule, pour le redéposer dans la partie chaude, c'est-à-dire sur le filament lui-même (figure 4.42). Cela dit, le filament n'a pas pour autant une durée de vie infinie, les atomes se redéposant rarement là d'où ils sont partis, des zones fragilisées se créent donc au cours du temps.

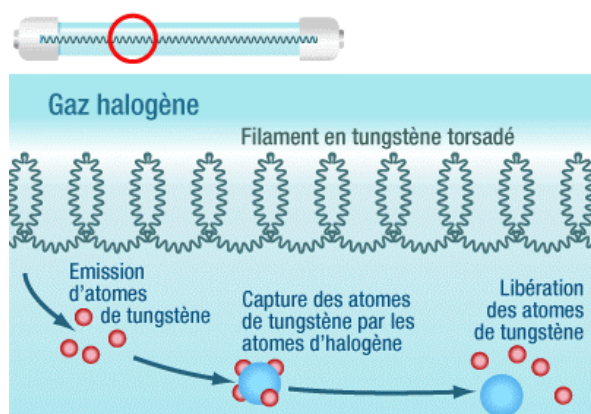


Figure 4.41. : Schéma de fonctionnement d'une lampe « halogène » : Lorsqu'il est porté à incandescence, des atomes de tungstène se libèrent du filament. Arrivés à la paroi de l'ampoule, plus froide, ces atomes sont « capturés » par les atomes d'halogène, qui circulent dans l'ampoule. Quand cet assemblage arrive à nouveau à proximité du filament, il se casse et libère les atomes de tungstène qui se redéposent sur le filament.

Lampe à arc au xénon : L'émission est produite par **décharge dans le gaz**. Le spectre est **continu entre 250 et 600 nm** avec un maximum à 500 nm. On peut obtenir des intensités très élevées. Dans certains cas, la décharge est intermittente grâce à l'interposition d'une capacité.

Monochromateurs

Cfr. spectromètre d'émission atomique.

Échantillons

Le plus fréquemment, il s'agit de **substances en solution**. En général, on utilise des récipients (cellules) d'**épaisseur fixe et calibrée**. En effet, pour les travaux quantitatifs, la longueur de trajet à travers la cellule (l) doit être connue avec précision ($10,00 \pm 0,01$ mm) pour **pouvoir déterminer des concentrations via la loi de Beer-Lambert**. Des cellules de 0,5 à 50 mm de trajet optique sont d'utilisation courante. On utilise aussi des cellules d'épaisseur variable à vis micrométrique.

En tout état de cause, comme les faces du monochromateur, les cellules doivent être faites d'un **matériau transparent à la longueur d'onde à utiliser** (UV = quartz, visible = verre ou plastic). Leurs faces doivent être optiquement planes.

Dans le même ordre d'idée, deux critères importants sont à considérer lorsqu'on choisit le **solvant de l'échantillon** :

- **Transparence** : dans le domaine spectral intéressant pour l'absorption du soluté.
- **Interactions éventuelles solvant-soluté** : un solvant polaire, comme l'eau, les alcools, etc. peut modifier fortement le spectre d'absorption d'un soluté par **effets bathochromique et hypsochromique**, comme nous l'avons vu. En général, une substance dissoute dans l'hexane donne un spectre se rapprochant plus de celui de la vapeur (structure fine) que le spectre obtenu dans un solvant polaire. D'autre part la **variation du pH** des solutions aqueuses ou hydroalcooliques peut conduire à l'apparition d'**espèces ioniques ou moléculaires distinctes dont le spectre d'absorption est différent**. C'est le cas notamment des indicateurs colorés dont la forme acide HIn et basique In^- ont des couleurs différentes. En fait, la proportion de chacune des formes en fonction du pH, peut être déterminée par mesure de l'absorbance au maximum de chaque bande caractéristique et débouche sur la valeur de pK de l'indicateur.

Détecteurs

Photomultiplicateur : Outre les détecteurs de type photodiode ou CCD, que nous avons déjà décrits précédemment, les spectromètres d'absorption moléculaire utilisent souvent des photomultiplicateurs. Ce dernier joint à l'**émission électronique de la photocathode**, sous l'impact d'un photon, un **processus d'amplification par une émission d'électrons secondaires par des dynodes successives** placées à des potentiels positifs de l'ordre de 100 V l'une par rapport à l'autre. Ces dynodes, ou anodes secondaires, sont recouvertes d'un dépôt de nature voisine à celle de la photocathode, mais mieux adapté à l'émission secondaire d'électrons sous l'impact d'électrons incidents. Chaque photoélectron expulsé de la photocathode est accéléré et focalisé sur la dynode d_1 et de celle-ci, s'en expulsent en moyenne 2 à 6 électrons qui viennent frapper d_2 et ainsi de suite. Après la dernière dynode, les électrons sont collectés sur l'anode. Un photomultiplicateur de 9 dynodes fournit une amplification supérieure à 10^6 par rapport au courant photocathodique.

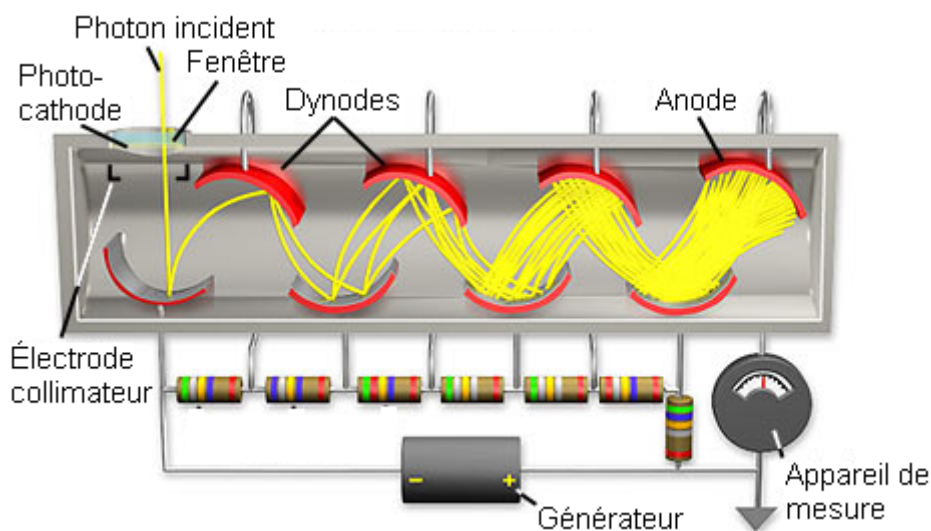


Figure 4.42. : Schéma de la coupe d'un photomultiplicateur : Un photon incident éjecte un électron de la photocathode. L'électron est ensuite dirigé vers la première dynode par une électrode collimateur. La dynode étant à un potentiel positif de 100 V, l'électron est accéléré et son impact produit l'éjection de 2 (ou plus) électrons. Ce processus se répétant à chaque dynode, le signal s'en trouve amplifié.

Les photomultiplicateurs présentent **plusieurs avantages**, principalement lorsque les signaux étudiés sont faibles :

- **Excellente linéarité.**
- Remarquable **stabilité de réponse**, si la tension appliquée entre les dynodes est bien reproductible.

- **Temps de réponse rapide** : 10^{-8} s.

Les trois **caractéristiques fondamentales** de chaque photomultiplicateur sont :

- **Courbe de sensibilité spectrale**, dépendant du matériau recouvrant la photocathode et la nature de l'enveloppe.
- **Sensibilité lumineuse de la photocathode** ($\mu\text{A.lumen}^{-1}$), dépendant du rendement quantique (nombre d'électrons émis / nombre de photons absorbés).
- **Le courant d'obscurité**, qui est le courant anodique du détecteur maintenu dans l'obscurité. Il s'agit d'un courant parasite fonction de la nature de la photocathode, de la tension appliquée aux dynodes et de la température. C'est un courant continu dû à l'émission, par la photocathode et les dynodes, d'électrons induits thermiquement. C'est ce courant qui limite la sensibilité des tubes. Outre l'abaissement de la température, la discrimination en énergie du courant noir et du signal utile constitue un des moyens possibles pour améliorer la sensibilité.

Applications de la spectroscopie d'absorption UV-Vis.

Comme nous l'avons déjà signalé, c'est principalement au niveau du dosage que la spectroscopie UV-Vis prend toute sa valeur. Voici quelques exemples généraux :

Application au dosage des substances à chromophores conjugués :

- Composés aromatiques dans des milieux non absorbants (ex. que nous verrons plus en détail dans la section consacrée aux techniques de chromatographie : couplage d'une CLHP avec un détecteur UV-Vis pour quantifier un métabolite déterminé, dans un échantillon sanguin).
- Composés polyéniques existant dans de nombreuses substances naturelles d'intérêt biologique (ex. : Vitamine A, carotène, etc...)
- Composés contenant des chromophores conjugués divers tels que C=O et C=N : chlorophylles, hémoglobine, stérols, etc.
- Dérivés aromatiques substitués, qui sont souvent des polluants courants : phénols, pesticides (ex. : DDT), etc.

Dosage absorptiométrique des éléments (autrefois « colorimétrie ») :

Cette technique permet d'exploiter au maximum les avantages de la spectrophotométrie UV-Vis. par rapport aux techniques volumétriques :

- L'usage généralisé de la détection photoélectrique et les perfectionnements apportés aux instruments permettent d'obtenir une **précision comparable à celle des méthodes volumétriques courantes** (0,2 à 0,5 % relatif).
- La préparation de nouveaux réactifs chromogènes plus sensibles, plus stables et aussi plus spécifiques, conduit à une très **grande généralité d'utilisation** : cette

qualité manque à la gravimétrie et à la titrimétrie. Par ailleurs, certains ions peu colorés peuvent être dosés tels quels en solution, en des teneurs relativement élevées. L'ajout d'un réactif chromogène bien choisi (effet hyperchrome) permet le dosage de ce même élément jusqu'au domaine des traces.

- L'éventail très grand de réactifs chromogènes « faits sur mesure » permet d'obtenir une **très grande sélectivité** et d'ainsi éviter nombre de séparations. De plus, le choix judicieux des paramètres habituels en solution (pH, potentiel redox, complexation etc.) et de la longueur d'onde à laquelle se fait le dosage permet encore d'optimiser la sélectivité.
- Les **appareils** utilisés en absorptiométrie sont **peu coûteux**, comparés aux appareillages utilisés en émission ou en absorption atomique, par exemple.

La loi de Beer-Lambert étant vérifiée, il est possible d'utiliser 4 techniques pour le dosage et qui reposent sur la mesure de l'absorbance A^λ :

- **Calcul à partir de la formule de Beer-Lambert directement.** Ceci implique la détermination préalable de ε^λ avec une solution étalon aussi identique que possible à la solution échantillon.
- **Établissement de la droite analytique $A^\lambda = f(c)$ et report de la mesure de A^λ de la solution inconnue sur cette droite.** La précision dépend du nombre de points utilisés pour le tracé de la droite et du contrôle régulier de sa pente grâce aux étalons. C'est par excellence la méthode de choix pour les grandes séries.
- **Emploi d'ajout(s) dosé(s).** Cette méthode s'applique surtout lorsque la précision du dosage prime sur la cadence.
- **Absorptiométrie différentielle.** Cette technique est utilisée surtout pour doser un élément en forte teneur. Dans cette méthode, on mesure l'absorbance de la solution inconnue par rapport à une solution étalon de l'élément à doser ; celle-ci jouerait en quelque sorte le rôle d'essai à blanc.

Finalement, voici quelques exemples de réactions colorimétriques :

- Substances ou ions colorés. Ex. :
 - o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (milieu H_2SO_4 1 M) $\varepsilon^{350} = 7,7 \cdot 10^2 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
 - o CrO_4^{2-} (milieu NaOH 1 M) $\varepsilon^{373} = 1,4 \cdot 10^3 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
 - o MnO_4^- $\varepsilon^{548} = 2,4 \cdot 10^3 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
- Détermination après oxydation de l'ion à la valence recherchée. Ex. :
 - o MnO_4^- après oxydation de Mn^{2+} par $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, NaBiO_3 ou KIO_4

- o CrO_4^{2-} après oxydation de Cr(III) par H_2O_2 ou par fusion oxydante
- Détermination après transformation chimique. Ex. :
 - o Détection de NO_2^- grâce à la réaction de Griess
 - o Détection de S^{2-} par formation du bleu de méthylène
- Détermination après adsorption. Ex :
 - o Al^{3+} + alizarine S (violet) $\rightarrow$ complexe d'adsorption rouge en milieu ammoniacal.

Suivi de la cinétique d'une réaction :

Si un produit ou un réactif d'une réaction absorbe suffisamment dans l'UV-Vis, il est possible de suivre l'évolution de sa concentration au sein du milieu réactionnel au cours du temps. Il est ainsi possible de déterminer les constantes cinétiques de cette réaction, d'évaluer l'effet d'un inhibiteur, etc...

4.3. Spectroscopie IR

Tout d'abord, notons qu'en spectroscopie IR on fera plus souvent référence au **nombre d'onde** d'un rayonnement qu'à sa fréquence ou sa longueur d'onde. Il faut dès lors savoir que le nombre d'onde ($\bar{\nu}$) représente le **nombre d'oscillations de l'onde par unité de longueur** et est ainsi défini comme : $\bar{\nu} = 1 / \lambda$ avec la longueur d'onde dans le vide exprimée en cm. **L'unité du nombre d'onde est donc le cm^{-1} .**

Rappelons à présent que la région IR du spectre comprend la région de longueur d'onde comprise entre environ 0,78 et 1000 μm (ou de nombre d'onde de 12 800 à 10 cm^{-1}). Il est utile, tant sur le plan des applications que sur le plan de l'instrumentation, de diviser cette zone du spectre en trois régions :

- L'infrarouge proche : 12 800 à 4000 cm^{-1}
- L'infrarouge moyen : 4000 à 200 cm^{-1}
- L'infrarouge lointain : 200 à 10 cm^{-1}

Notons également dès à présent que la zone la plus intéressante sur le plan analytique se situe entre 4000 et 670 cm^{-1} .

La spectroscopie IR trouve des applications très étendues sur le plan des **analyses tant qualitatives que quantitatives**. Son utilisation la plus courante est l'identification de composés organiques parce que le spectre d'un composé organique, généralement complexe, représente une de ses propriétés physiques caractéristiques : si l'on excepte le cas des isomères optiques, **deux substances ne possèdent jamais de spectres identiques**.

Outre ses possibilités remarquables comme outil d'analyse qualitative, la spectroscopie IR offre des utilisations intéressantes sur le plan quantitatif : son atout majeur est la **sélectivité** qui rend possible une détermination d'une substance inconnue dans un mélange complexe sans séparation préalable. Ces applications sont cependant limitées, pour divers motifs que nous expliciterons ultérieurement. Les plus importantes d'entre elles se rapportent à la mesure de polluants atmosphériques provenant de processus industriels (autant dire que vous risquez peu d'y être confrontés).

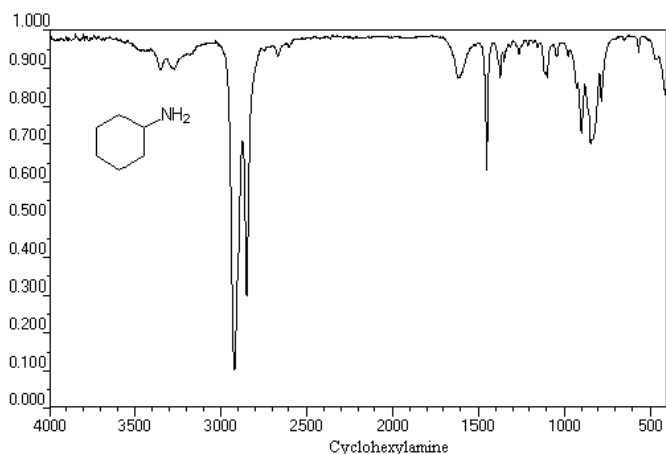


Figure 4.43. : Spectre d'absorption IR de la cyclohexylamine : L'ordonnée est donnée en transmission et l'abscisse est linéaire en nombres d'onde (cm^{-1}). C'est sous cette forme que son habituellement présentés les spectres d'absorption IR, mais il peut arriver que l'ordonnée soit donnée en absorbance et / ou l'abscisse en longueur d'onde.

La figure 4.43 nous servira de base pour faire quelques remarques sur le mode de présentation des spectres IR. **L'ordonnée est généralement donnée en transmission**, bien que certains enregistrements soient représentés en absorbance. D'autre part, **l'abscisse est linéaire en nombre d'onde** et, bien que cette terminologie ne soit pas correcte, les spectroscopistes utilisent fréquemment le terme fréquence en lieu et place de nombre d'onde.

Aspect théorique

Nous avons vu que pour obtenir des transitions électroniques, il est nécessaire de recourir à des énergies dans le visible et l'UV. L'absorption IR est pour sa part confinée principalement à des transitions moléculaire de type vibrationnel et rotationnel. **Pour qu'une molécule puisse absorber une radiation IR, elle doit subir une modification de son moment dipolaire, lors de son mouvement vibrationnel ou rotationnel.** Ce n'est que sous cette condition que le champ alternatif du rayonnement interagira avec la molécule et provoquera un changement d'amplitude du mouvement considéré. Par exemple, la distribution de charge d'une molécule telle que HCl n'est pas symétrique, le moment dipolaire étant déterminé par l'importance de la différence de charge et la distance entre les deux centres de charge. Si la molécule HCl vibre longitudinalement, on observe une fluctuation régulière de son moment dipolaire. Si la fréquence du rayonnement correspond à

celle de la fréquence naturelle de vibration de la molécule, un transfert d'énergie se produit : le résultat en est une augmentation de l'amplitude de vibration. De la même manière, la rotation asymétrique autour de leur centre de masse a pour résultat une variation dipolaire asymétrique : de nouveau, une interaction avec le rayonnement incident de fréquence ad hoc est possible.

Notons que **les molécules homopolaires telles que O_2 , N_2 , Cl_2 , etc. ne subissent pas de variation de moment dipolaire lors de leur vibration ou de leur rotation : elles ne peuvent pas absorber dans l'IR.**

Transition de rotation

L'**énergie** requise pour induire un mouvement **de rotation est très faible** : elle correspond au rayonnement de 100 μm ou plus ($\leq 100\text{ cm}^{-1}$). Comme **les niveaux de rotation sont quantifiés** (ce que je vous demande de croire sur parole, à moins que vous ne désiriez vraiment la démonstration), **l'absorption par les gaz dans cette zone de l'IR lointain est caractérisée par des raies discrètes** bien définies pour autant que l'appareillage puisse détecter l'IR lointain et que sa résolution soit suffisante ($< 1\text{ cm}^{-1}$). **Dans les liquides et les solides, les collisions entre les molécules font disparaître cette structure fine et on observe des bandes vibro-rotationnelles plus larges.**

Transition de vibration-rotation

Les **niveaux vibrationnels d'énergie sont aussi quantifiés** (comme nous allons le voir ultérieurement) et les **différences énergétiques entre niveaux correspondent aux régions aisément accessibles du spectre IR** : environ 0,75 à 15 μm ($1300 - 675\text{ cm}^{-1}$). Le spectre IR d'un gaz consiste, en général, en des séries de raies rapprochées, parce qu'il y a plusieurs niveaux rotationnels d'énergie par état vibrationnel. **Par contre, la rotation est inhibée dans les liquides et les solides : dans de tels échantillons, les raies discrètes vibro-rotationnelles disparaissent, le résultat étant des pics vibrationnels quelque peu élargis.** Nos préoccupations se limitent principalement aux spectres de solides, liquides et solutions dans lesquelles les effets rotationnels sont minimaux.

Types de vibrations moléculaires

Les positions relatives des atomes dans une molécule ne sont pas exactement fixées mais fluctuent de manière continue en raison de divers types de vibrations. Pour des molécules diatomiques ou triatomiques, il est aisé de définir le nombre et la nature de telles vibrations et de faire la relation entre celles-ci et les énergies d'absorption. Une telle analyse

devient difficile, sinon impossible pour des molécules polyatomiques, non seulement en raison du grand nombre de centres de vibration, mais aussi à cause des interactions entre ces centres de vibration.

Il y a **deux types généraux de vibration** : **élongation (vibration de valence)** et **déformation**. Une **élongation** consiste en une **variation de longueur** d'une liaison entre deux atomes, tandis qu'une **déformation** consiste en la **variation d'un angle** entre deux liaisons.

La figure 4.44 représente les divers types de vibration d'un groupe de formule générale XY_2 . Tous ces types de vibration sont possibles dans une molécule contenant plus de deux atomes.

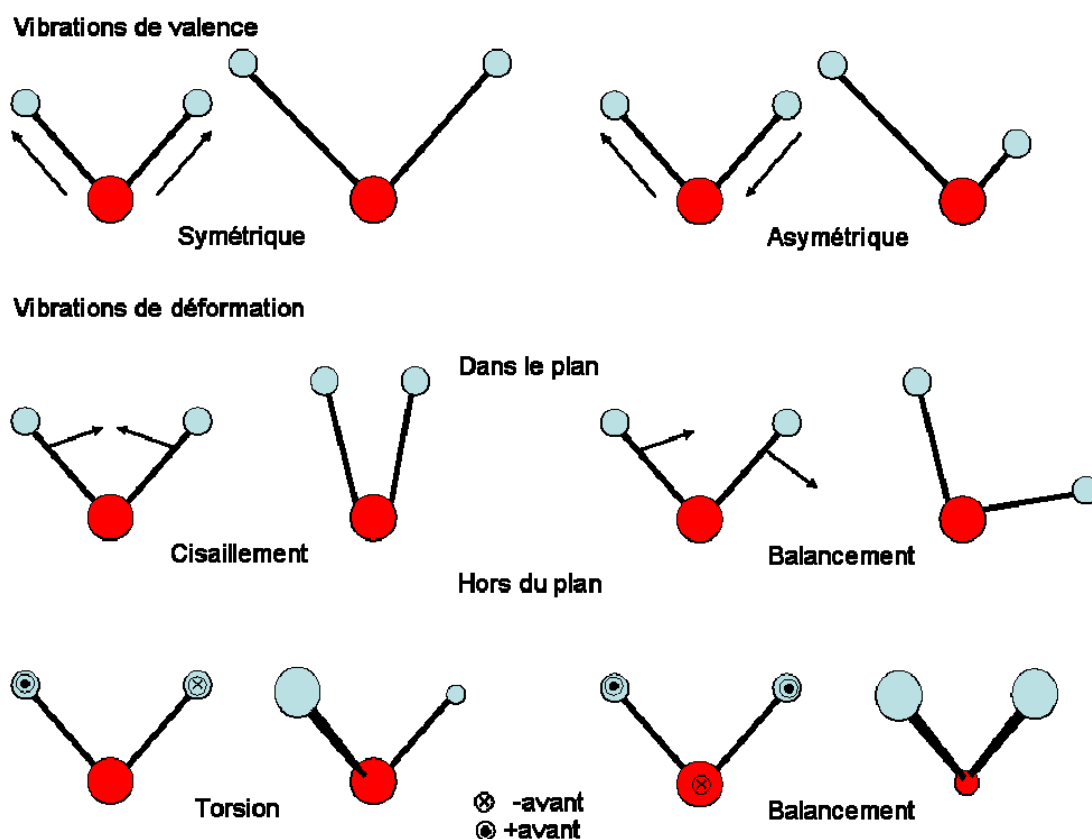


Figure 4.44. : Modes de vibration d'un groupement plan XY_2 : Les schémas du dessus représentent les vibrations de valence (élongation) symétrique (gauche) et asymétrique (droite). Les schémas du milieu représentent les vibrations de déformation, dans le plan, de cisaillement (gauche) et de balancement (droite). Finalement, les schémas du bas représentent les vibrations de déformation, hors du plan, de torsion (gauche) et de balancement (droite).

Aspect pratique

Composition d'un spectromètre d'absorption IR (non FTIR)

Schéma général

Sur le plan des principes, l'instrumentation utilisée en absorption IR est identique à celle utilisée en UV-Vis (figure 4.50). Seuls diffèrent la nature de la source, des matériaux optiques (sur le plan de la transparence, dispersion, résolution, etc.) et des détecteurs. En outre, cette fois, la sélection de la longueur d'onde, se fait plutôt en aval de l'échantillon. Il est à noter que les appareils à transformée de Fourier, dont nous parlerons un peu plus ultérieurement, remplacent également de plus en plus les monochromateurs optiques.

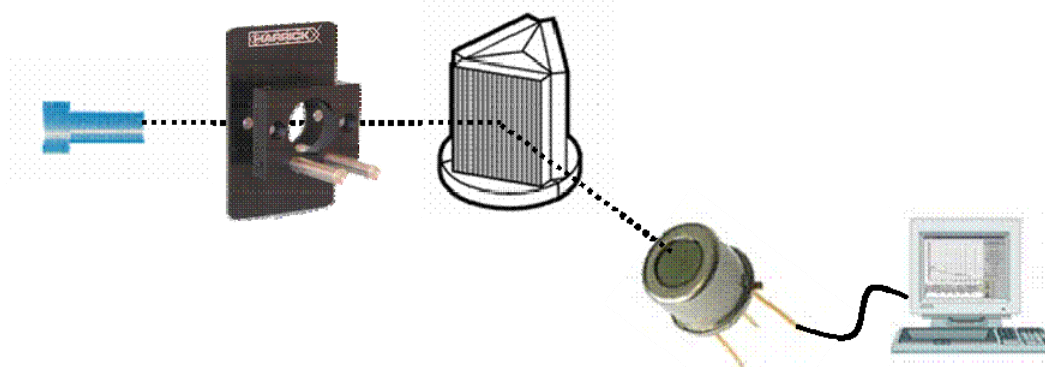


Figure 4.50. : Schéma général d'un spectromètre d'absorption IR : Une source de rayonnement (ici, une lampe), un échantillon (ici, une pastille KBr), un monochromateur (ici, un réseau), un détecteur (ici, un détecteur pyroélectrique) et un système de traitement du signal (ici, un ordinateur).

Sources

Filament de Nernst (Nernst Glower) : Il s'agit d'un cylindre ($l = 20$ mm, $\varnothing = 1$ à 2 mm) d'oxydes de terres rares auquel sont reliés des fils de platine servant de conducteurs électriques. La résistance du système présente un **coefficient de température négatif** (c'est-à-dire que la résistance diminue si la température augmente) : il doit en pratique être chauffé au rouge sombre par une source externe pour que le courant puisse passer avec une intensité suffisante. En raison de ce coefficient de température négatif, le circuit doit nécessairement **limiter le courant de manière à éviter une auto-destruction du système**.

Globar : Il s'agit toujours d'un cylindre ($l = 50$ mm, $\varnothing = 5$ mm), mais cette fois de SiC chauffé électriquement qui présente sur le système précédent l'avantage d'un **coefficient de résistance positif**. Les connexions requièrent cependant un refroidissement par eau. Les

domaines spectraux du filament de Nernst et du Global sont comparables, sauf dans la région $< 5000 \text{ nm}$ ($> 2000 \text{ cm}^{-1}$) où le Global fournit un rayonnement d'intensité plus forte.

Fils incandescents : Un fil de nichrome ou de rhodium enroulé en spirale et échauffé électriquement fournit une **source de vie plus longue** qu'un Global ou un filament de Nernst, mais aussi d'**énergie radiante plus faible**.

Échantillons

Nature et techniques de préparation : Comme nous l'avons vu, les spectres IR sont obtenus le plus souvent à partir de **solutions diluées**, la valeur optimale de l'absorbance étant obtenue par ajustement de la concentration ou de la longueur de la cellule. Malheureusement, en raison de l'origine même des spectres IR, **il n'existe aucun solvant qui soit transparent dans tout le domaine IR**. En conséquence, dans l'IR, on doit souvent utiliser des techniques qui rendent la mesure précise et exacte du coefficient d'absorption molaire difficile voire impossible. Nous discuterons ci-dessous quelques techniques propres à l'absorption IR.

Échantillons gazeux : Le spectre d'un liquide à bas point d'ébullition, ou d'un gaz, peut être obtenu en introduisant l'échantillon dans une cellule préalablement mise sous vide. On dispose ainsi de cellules dont les trajets lumineux peuvent atteindre plusieurs mètres (cellules compactes avec réflexions internes).

Solutions : La figure 4.51 donne la liste des solvants les plus courants utilisés pour l'étude du spectre IR de substances organiques. Cette figure montre clairement qu'aucun solvant ne peut couvrir ne fût-ce que la zone IR moyen. CS_2 et CCl_4 sont assez complémentaires : toutefois CS_2 ne dissout que peu de substances.

L'eau et les alcools sont rarement utilisés, non seulement parce qu'ils absorbent fortement, mais parce qu'ils **attaquent les halogénures alcalins qui constituent les matériaux les plus courants des fenêtres des cellules**. Pour ces raisons aussi, les divers **solvants utilisés doivent être desséchés avant usage**. Notons que pour des solutions contenant un peu d'eau, on peut utiliser des matériaux de fenêtre plus résistants : AgCl ; Irtran-1 (MgF_2), Irtran-2 (ZnS) ; Irtran-4 (ZnSe). En particulier, l'Irtran-2 se travaille bien pour obtenir un poli optique.

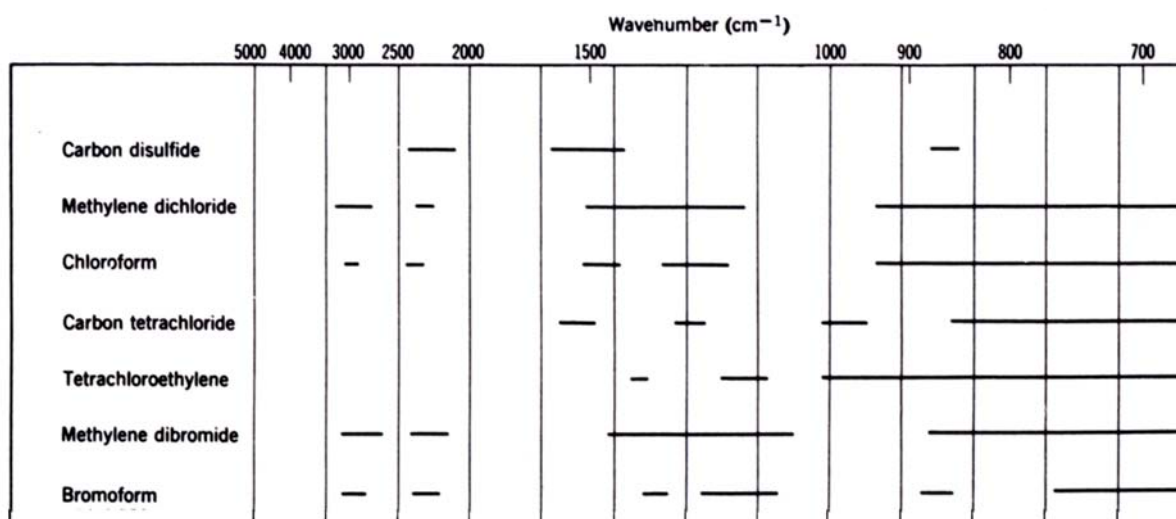


Figure 4.51. : Tableau des solvants les plus courants utilisés en spectroscopie d'absorption IR : Les régions « ouvertes » sont celles pour lesquelles le solvant transmet plus de 25 % de la lumière incidente pour 1 mm d'épaisseur.

En raison de l'absorption lumineuse par les solvants, les cellules IR ont, en général, **un trajet lumineux court** (quelques centièmes de mm à 1 mm). Ces cellules sont le plus souvent démontables (figure 4.52) et sont constituées de deux lames parallèles de matériau transparent, séparées par une mince feuille de plomb, cuivre, téflon... munie d'un orifice permettant le remplissage. L'épaisseur de cette feuille, ou « spacer », fixe la longueur du trajet optique. Pour des travaux quantitatifs, l'épaisseur des cellules doit être contrôlée : elles s'utilisent par paires lorsqu'on emploie la technique classique de mesure de $\frac{I'_\lambda}{I_\lambda}$. Notons qu'existent également des cellules d'épaisseur réglable avec précision.

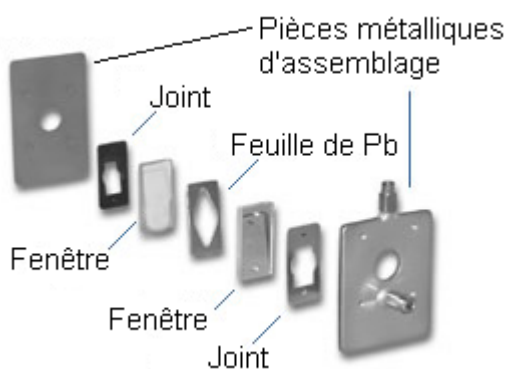


Figure 4.52. : Vue éclatée d'une cuve d'absorption IR pour solutions.

Liquides purs : Quand la quantité d'échantillon est faible ou qu'un solvant adéquat n'existe pas, il est courant d'enregistrer le spectre sur le liquide pur. La technique la plus utilisée

(figure 4.53) consiste à presser une goutte de liquide entre deux lames de matériau transparent (NaCl ou KBr sont souvent utilisés). On obtient ainsi une épaisseur assez mal définie de 0,01 mm ou moins. Une telle technique donne de bons résultats en **analyse qualitative**.

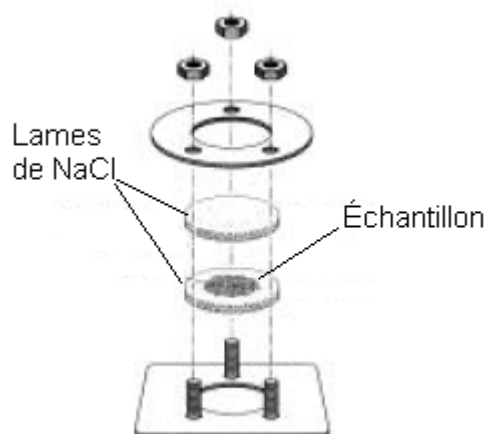


Figure 4.53. : Vue éclatée d'un système à lamelles de NaCl : Une goutte d'échantillon liquide est déposée entre deux lamelles de NaCl qui sont ensuite pressées pour former un film de faible épaisseur.

Solides : Pour les échantillons solides qui ne peuvent être dissous dans un solvant adéquat, plusieurs techniques peuvent être envisagées :

- Si la substance est fusible, sans décomposition, on peut en réaliser une **couche mince par fusion sur une lame de NaCl**, par exemple (cette technique est rarement utilisée en pratique).
- Sinon, on réalise une **suspension de l'échantillon dans un milieu non absorbant** dans la zone à étudier. Une condition essentielle pour l'obtention de spectres satisfaisants est que les dimensions des particules en suspension soient plus petites que la longueur d'onde du rayonnement. Si cette condition n'est pas réalisée, les pertes lumineuses par diffusion deviennent importantes. Deux milieux liquides sont couramment utilisés : la paraffine (nujol) ou le perfluorokérosène (fluorolube). Ce dernier milieu est utilisé quand les bandes CH sont susceptibles de gêner. Dans les deux cas, la suspension (2 – 5 mg d'échantillon ; particules < 2 μm) est pressée entre deux lames transparentes. On peut aussi utiliser la **technique des pastilles** qui consiste à broyer 1 à quelques mg d'échantillon avec 200 mg de KBr sec et à presser le mélange à 1 à plusieurs tonnes par cm^2 pendant quelques minutes de manière à obtenir une pastille homogène. De meilleurs résultats sont obtenus si l'air occlus est éliminé par pressage sous vide. Le disque est utilisé tel quel dans le faisceau lumineux. En dépit des précautions, l'humidité absorbée conduit à l'apparition de bandes à 3400 et 1600 cm^{-1} .

Monochromateurs

Cfr. Spectromètre d'émission atomique. En général, c'est un monochromateur à réseau qui est utilisé dans les spectromètres d'absorption IR.

Détecteurs

Cellules photoconductrices : Les détecteurs les plus sensibles de ce type sont utilisés pour la mesure du rayonnement dans l'IR entre 0,75 et 3 μm . Ils sont constitués d'une couche mince de semi-conducteur (sulfure, séléniure, antimoniures de Pb, Cd, Ga, In, etc.) déposé sur un support isolant. L'ensemble est protégé par rapport à l'atmosphère. ***L'absorption du rayonnement résulte de la promotion d'électrons du semi-conducteur dans la bande de conduction.*** La résistance de telles couches diminue donc avec l'éclairement. De tels détecteurs sont 100 à 1000 fois plus sensibles que les thermocouples (dont nous parlerons au point suivant). Contrairement à ceux-ci qui sont non sélectifs, les cellules photoconductrices répondent à un domaine restreint de longueurs d'onde.

Thermocouple : Ce type de détecteur est largement utilisé dans l'IR. Sous sa forme la plus simple, le thermocouple est réalisé par jonction de deux pièces d'un métal donné avec les extrémités d'une pièce d'un autre métal ou alliage. ***Une différence de potentiel se développe entre les deux jonctions lorsqu'elles se trouvent à des températures différentes.*** Contrairement aux détecteurs précédents, les thermocouples ont une réponse non sélective en λ . En pratique, les jonctions utilisées pour la détection dans l'IR sont formées de très fins fils de métal tels que Bi-Ag, Pt-Sb, etc. Pour augmenter la sensibilité, on réalise de telles soudures en série (piles thermoélectriques) avec alternance de soudures chaudes (celles recevant le rayonnement) et froides (référence). Les soudures chaudes sont noircies pour mieux absorber les radiations à mesurer. Elles sont scellées sous vide dans une enceinte munie d'une fenêtre transparente aux radiations à mesurer.

Bolomètre : Il s'agit d'un thermocouple à résistance. Le détecteur est un fil métallique très ténu (ou un dépôt métallique) dont la résistance possède un coefficient de température très élevé (Ni, Au, Pt, etc.) ou encore une thermistance (semi-conducteur) de faible masse. L'élément thermo-sensible est noirci et est inséré dans un pont de Wheatstone. Sous l'effet du rayonnement, il y a échauffement de l'élément et déséquilibre du pont initialement équilibré. Ce déséquilibre est à la base de la mesure de l'énergie radiante. Il s'agit ici aussi d'un ***récepteur non sélectif.***

Détecteur de Golay : Il s'agit essentiellement d'un thermomètre à gaz sensible : une enceinte étanche de forme cylindrique contient du xénon et une membrane noircie destinée à absorber le rayonnement incident qui pénètre par une fenêtre transparente à l'IR. L'autre face du cylindre est faite d'un diaphragme flexible dont le côté extérieur est argenté. Un faisceau lumineux est réfléchi sur cette face vers la cathode d'un photo-tube. Lorsque le rayonnement incident pénètre le tube, la membrane noircie s'échauffe et chauffe à son tour le xénon qui, en se dilatant, déforme le diaphragme : la fraction de lumière réfléchie qui frappe la photocathode est modifiée, ce qui produit une variation du courant qui dépend de l'énergie dissipée dans le gaz par le rayonnement IR (figure 4.54). Le détecteur de Golay est **plus coûteux que les autres détecteurs** de type thermique, mais n'est *pas plus sensible dans l'IR proche ou moyen*. Il est par contre **supérieur dans le domaine de l'IR lointain**. Le détecteur de Golay a une réponse plus rapide que le thermocouple.

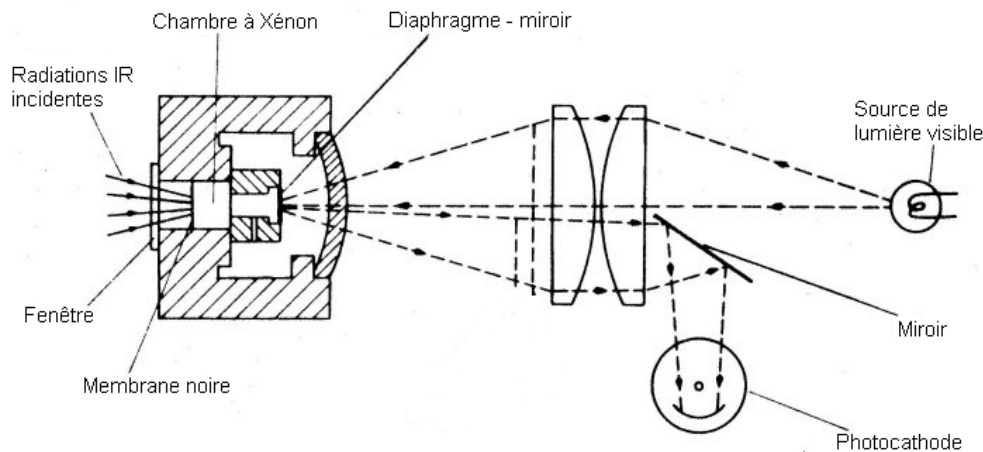


Figure 4.54. : Schéma de la coupe transversale d'une cellule de Golay : Des radiations incidentes IR traversent la fenêtre de la cellule et sont absorbées par la membrane noire. Cette dernière s'échauffe et chauffe le xénon emprisonné dans la cellule. La dilatation de ce dernier modifie la géométrie du diaphragme argenté qui se situe à l'extrémité de la cellule et sur lequel se réfléchit une lumière incidente visible. Ce phénomène entraîne une modification du signal reçu par la photocathode et donc de l'intensité électrique mesurée. Cette différence d'intensité électrique sera donc fonction de la quantité de radiations IR incidentes.

Détecteurs pyroélectriques : Certains cristaux tels que le tantalate de lithium, le titanate de baryum, le sulfate de triglycine, etc. sont **constitués de dipôles dont l'orientation dépend fortement de la température**. Lorsque ces substances sont placées entre deux conducteurs, l'ensemble constitue une capacité dont la valeur dépend de la température et peut donc être utilisée pour la mesure de la puissance incidente (IR). La mesure est donc une variation de capacité en fonction de T. La réponse est très rapide.

Spectromètre d'absorption IR à transformée de Fourier (IRTF ou, en anglais FTIR = Fourier Transform Spectroscopy)

Le principe de fonctionnement d'un spectromètre IRTF **repose sur l'utilisation d'un interféromètre** (la plupart du temps de type Michelson). Autrefois très chers et réservés aux laboratoires spécialisés, on les retrouve à présent un peu partout.

Comparons à présent la STF (spectroscopie par transformée de Fourier) à la dispersion conventionnelle :

- 1) **L'avantage essentiel de la spectroscopie par transformée de Fourier s'appelle l'avantage de Fellgett.** Dans un instrument dispersif conventionnel, chaque élément de résolution est observé seulement pendant la fraction du temps total d'enregistrement. Le rapport signal sur bruit (S/N) est alors proportionnel à $(T/M)^{1/2}$ où T est le temps total d'enregistrement et M, le nombre d'éléments de résolution observés pendant ce temps T (c'est-à-dire la largeur totale du spectre à enregistrer divisé par la résolution utilisée). Dans un spectromètre à transformée de Fourier, **chacun des éléments résolution est observé pendant tout le temps d'enregistrement**, puisque toutes les fréquences atteignent le détecteur en continu. Ici, $M = 1$ et $S/N \propto (T)^{1/2}$. L'avantage théorique entre les deux types de disperseurs est donc de $(M)^{1/2}$.
- 2) Un autre avantage est dénommé **l'avantage de Jacquinot**. Puisqu'il n'y a pas de fente dans spectromètre TF, Jacquinot a montré qu'il est théoriquement possible de **laisser entrer plus de lumière** dans un spectromètre TF que dans un monochromateur classique. En pratique, toutefois, cet avantage est **compensé par d'autres inconvénients** :
 - Il est **nécessaire d'utiliser des collimateurs** (qui réduisent donc la luminosité) pour rendre la lumière aussi parallèle que possible.
 - Le **séparateur présente une forte perte de lumière par réflexion et par absorption.**
- 3) En pratique, ce type d'appareil sera utilisé avec profit surtout pour les **applications demandant une grande sensibilité** (spectroscopie IR par émission, analyse dans l'IR lointain, analyse de gaz, de microéchantillons ou analyses ultra-rapides). Le gain en sensibilité est au moins d'un facteur 10 et un spectre IR peut être enregistré en moins d'une seconde avec une résolution moyenne.

Applications de la spectroscopie d'absorption IR

Analyse qualitative

Nous avons vu que **la fréquence approximative à laquelle un groupe fonctionnel organique tel que C=O, C=C, CH₃, C≡C, etc. absorbe une radiation IR peut être calculée à partir de la masse des atomes et de la constante de force de la liaison**. Ces fréquences appelées fréquences de groupements fonctionnels varient quelque peu d'une molécule à l'autre en raison d'interactions avec d'autres vibrations affectant l'un ou l'autre des atomes du groupement. Cependant, en général, l'effet de telles interactions est fréquemment faible, et dès lors, on peut avec une probabilité élevée, prévoir la zone de spectre dans laquelle on trouvera le pic correspondant à un groupement fonctionnel donné. A ce stade, **on peut donc établir** avec un certain degré de confiance **la présence ou l'absence d'un groupement fonctionnel donné**. Au cours des décennies, on a accumulé une somme importante de données expérimentales concernant la zone de fréquence à laquelle on peut s'attendre, en pratique, à trouver l'absorption de divers groupements fonctionnels. Les tables rassemblent des telles données sous une forme directement utilisable pour l'identification. La figure 4.58 reprend une version simplifiée de ces nombreuses tables de corrélation qui peut servir de point de départ dans le processus d'identification d'une molécule.

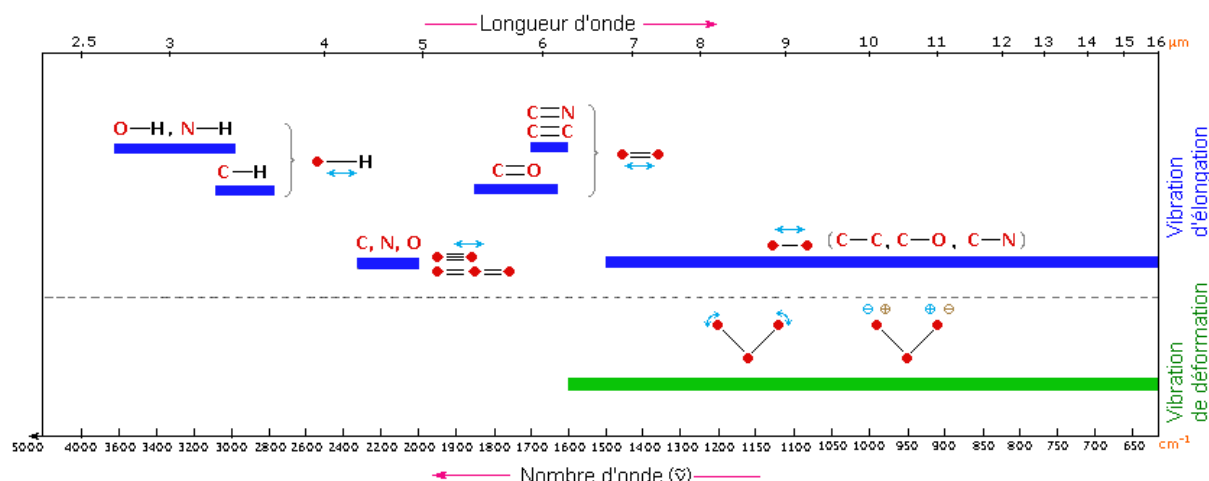


Figure 4.55. : Table de corrélation simplifiée : Les plages d'absorption correspondant à des vibrations d'élongation sont indiquées en haut et les plages d'absorption correspondant à des vibrations de déformation sont indiquées dans le bas.

Le chimiste intéressé à l'identification d'un composé organique examinera d'une manière systématique, certaines **régions bien choisies du spectre**.

Région de vibration de valence de l'atome d'H : $3700 - 2700 \text{ cm}^{-1}$: Des pics d'absorption intenses dans cette région proviennent souvent de la vibration de valence entre H et un autre atome (C, O, N). L'atome ***H lui-même est l'espèce qui se déplace*** en ordre principal, puisqu'il est beaucoup plus léger que les autres atomes avec lesquels il est susceptible d'être lié : en conséquence, ***l'absorption n'est guère affectée par le reste de la molécule***. En outre, la fréquence de cette vibration est beaucoup plus élevée que celle des autres liaisons chimiques et dès lors, l'interaction de cette vibration avec les autres est souvent faible.

- Des pics dans la zone ***$3700 - 3100 \text{ cm}^{-1}$*** sont souvent dus aux vibrations de valence ***O-H et N-H***, les premières apparaissent souvent pour des $\bar{\nu}$ plus élevés. Les bandes ***OH sont souvent plus larges que les bandes NH*** et apparaissent seulement dans les solvants non polaires en milieu dilué. En effet, les liaisons par ponts hydrogène élargissent les pics et les déplacent vers des $\bar{\nu}$ plus faibles.
- Les vibrations ***C-H aliphatiques se trouvent dans la région $3000 - 2850 \text{ cm}^{-1}$*** . La plupart des composés aliphatiques ont suffisamment de liaison C-H pour qu'on observe un pic important dans cette zone. ***Toute variation structurale affectant la force de liaison C-H sera la cause d'un déplacement du maximum du pic*** : par exemple, la bande C-H dans un groupe Cl-C-H se trouve juste au-dessus de 3000 cm^{-1} comme les C-H des oléfines et des aromatiques. Par contre, la C-H acétylénique se trouve à 3300 cm^{-1} . L'hydrogène d'un aldéhyde -CHO produit un pic distinct dans la zone $2745 - 2710 \text{ cm}^{-1}$. Le remplacement de H par le deutérium provoque un déplacement vers des $\bar{\nu}$ plus faibles par un facteur $\approx \frac{1}{2}$, ainsi que permet de le prévoir la théorie. Cet effet est utilisé pour l'identification des pics de valence C-H.

Région des liaisons triples : $2700 - 1850 \text{ cm}^{-1}$: Un nombre limité de groupes absorbe dans cette région, leur présence est donc aisément visible. On peut citer les zones suivantes :

- $\text{C}\equiv\text{N}$: $2250 - 2225 \text{ cm}^{-1}$
- $\text{N}^+\equiv\text{C}^-$: $2180 - 2120 \text{ cm}^{-1}$
- $\text{C}\equiv\text{C}$: $2260 - 2190 \text{ cm}^{-1}$

Dans cette région sont également situés les pics de vibration X-H, avec X = S, P, Si

- S-H : $2600 - 2550 \text{ cm}^{-1}$
- P-H : $2440 - 2350 \text{ cm}^{-1}$
- Si-H : $2260 - 2090 \text{ cm}^{-1}$

Région des liaisons doubles : $1950 - 1550 \text{ cm}^{-1}$: La vibration de valence C=O absorbe dans cette zone. Cétones, aldéhydes, acides, amides et carbonates ont tous des pics d'absorption

aux environs de 1700 cm^{-1} . Les esters, les chlorures d'acide et les anhydrides organiques absorbent vers $1770 - 1725\text{ cm}^{-1}$. Le processus de conjugaison tend à abaisser le pic d'absorption d'environ 20 cm^{-1} . Au vu de ce grand nombre de possibilités, on réalise qu'il est fréquemment ***impossible de déterminer la nature d'un groupe C=O uniquement sur la base de l'absorption dans cette zone*** ; cependant, l'examen d'autres régions spectrales permet parfois de lever le doute : c'est ainsi que les ***esters ont une forte bande de valence C-O-R à 1200 cm^{-1}*** tandis que les ***aldéhydes***, comme nous l'avons déjà vu, présentent une ***bande C-H juste au dessus de 2700 cm^{-1}*** . Les pics d'absorption des vibrations de valence C=C et C=N sont situés dans la zone $1690 - 1600\text{ cm}^{-1}$. Des informations précieuses relatives à la structure des oléfines peuvent être déduites de la position exacte de tels pics. La zone ***$1650 - 1450\text{ cm}^{-1}$ est importante en ce qui concerne les dérivés aromatiques***. Les composés aromatiques présentant peu de substituants possèdent 4 pics aux environs de $1600, 1580, 1500$ et 1460 cm^{-1} . Le nombre et la dispersion de ces substituants produisent des modifications spectrales prévisibles, mais indépendantes de la nature des substituants.

Région de 400 à 1650 cm^{-1} : Dans cette région sont situées les bandes de vibration de valence des liaisons simples C-C et C-X (X = O, N, S, halogènes) ainsi que les bandes des modes de déformation de nombreuses liaisons simples. La position de ces bandes est très sensible aux changements de structure, si bien que leur ensemble peut être considéré comme caractéristique d'une substance bien définie. En particulier, ***le domaine spectral compris entre 650 et 1350 cm^{-1} , appelée région des empreintes***, présente un spectre complexe qui résulte d'interactions entre liaisons voisines : il dépend donc de la structure même du squelette de la molécule. L'interprétation complète du spectre dans cette zone est rarement possible en raison de sa complexité. Cependant, cette complexité même conduit à un spectre caractéristique de chaque substance, ce qui est extrêmement utile pour l'identification de la substance par comparaison. Quelques groupements fonctionnels importants ont, en outre, des vibrations caractéristiques dans cette zone, notamment :

- Vibration de valence de C-Cl entre 700 et 800 cm^{-1} .
- Vibration de valence de C-O-C des esters et des éthers vers 1200 cm^{-1} .
- Des groupements organiques tels que SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- , CO_3^{2-} absorbent également en dessous de 1200 cm^{-1} .

En analyse fonctionnelle, c'est-à-dire pour identifier des groupements, les tables et les règles de corrélation donnent d'excellents résultats, à condition de procéder par recoupements en utilisant toutes les régions du spectre, ce qui permet de faire les contrôles nécessaires ; par exemple, nous avons vu qu'une raie vers 1700 cm^{-1} est caractéristique d'un groupe carbonyle. La présence additionnelle d'une bande forte vers 1200 cm^{-1} permet

d'affirmer qu'on a affaire à un ester. La situation est toute différente si on veut identifier sans ambiguïté une substance pure ou une substance dans un mélange, ou contrôler la pureté d'une substance.

Il est clair que dans le domaine de ***l'identification d'une substance pure***, les tables de corrélation ne constituent que le premier pas vers la solution. Une identification sans ambiguïté doit reposer sur la connaissance d'autres propriétés telles que la température de fusion, d'ébullition, l'indice de réfraction, la densité, l'analyse élémentaire, etc. A ce stade, le problème est grandement simplifié et sa résolution est aisée si on dispose d'une bibliothèque de spectres. Dans ces conditions, la spectroscopie d'absorption IR constitue une des méthodes les plus rapide, sûre et bon marché pour identifier une substance inconnue.

La spectroscopie IR permet également d'identifier une substance dans un mélange. Il arrive, en effet, fréquemment en synthèse organique, qu'une réaction ne donne pas un produit pur, mais un mélange parfois complexe d'isomères, par exemple. Dès lors, connaissant le spectre des différents isomères purs, il est possible de déceler sans ambiguïté les isomères présents dans un mélange, en utilisant les bandes caractéristiques de chacun d'eux.

Finalement et dans la même optique, la spectroscopie IR permet de facilement ***tester la pureté des substances*** solides et des liquides, comme les solvants, par exemple. Le contrôle est réalisé partiellement sur un appareil à double faisceau : en comparant l'échantillon dans la cellule de mesure avec la substance pure dans la cellule de référence, seules les bandes des impuretés apparaissent. En général, on peut dire que la limite de détection atteinte est loin d'être aussi basse qu'en absorption UV. En moyenne, on ne dépasse guère le dixième de pourcent en poids pour une épaisseur de cuve de 1 cm. Il existe cependant des cas favorables, comme la recherche d'une impureté fortement absorbante présente dans un solvant qui l'est peu.

Analyse quantitative

En principe, l'analyse quantitative par absorption IR ***repose***, comme dans le cas de l'absorption atomique et de l'absorption UV-Vis., ***sur la loi de Beer-Lambert***. En pratique, toutefois, la loi de Beer-Lambert est, le plus ***souvent*** dans le cas présent, ***sujette à des écarts pour les raisons suivantes*** :

La condition de monochromaticité : difficile à respecter parce que

- les ***bandes d'absorption IR*** sont nettement ***plus fines*** que les bandes d'absorption UV-Vis.

- les **sources IR émettent peu d'énergie** et l'ensemble des composants optiques transmet moins bien la lumière, si bien que l'on est obligé, pour obtenir un signal suffisant au niveau du détecteur, d'utiliser des bandes passantes qui ne sont pas de largeur faible vis-à-vis de la bande d'absorption. Les courbes analytiques résultantes ne sont pas droites.

La lumière diffuse (parasite) dans le monochromateur : peut atteindre un niveau gênant. En effet, surtout aux grandes longueurs d'onde, l'énergie de la source devient de plus en plus faible, alors que la lumière totale entrant dans le monochromateur est élevée : la lumière parasite est proportionnelle à cette lumière totale. Il existe toutefois des moyens techniques pour améliorer la situation.

La planéité et le parallélisme des fenêtres : difficile à obtenir.

Sensibilité à l'environnement : Fonction de la concentration du soluté, de la nature du solvant, etc.

Dès lors, en absorption IR quantitative, on emploie le plus souvent des courbes d'étalonnage empiriques, mais on préfère en général avoir recours à une autre technique qui se prête mieux aux analyses quantitatives (comme l'absorption UV-Vis, par exemple).

4.4. Spectroscopie de fluorescence (UV)

Nous avons vu que les molécules pouvaient être excitées par des radiations de différentes gammes d'énergie (X, UV, Vis., IR, MO) et qu'il en résultait des excitations de différents types (excitation électronique, vibrations, rotations). Le tableau ci-dessous reprend grosso-modo les différentes gammes d'énergie envisageables, le type d'excitations auxquelles elles donnent lieu et la spectroscopie associée.

Type de radiation	Type d'excitation	Type de spectroscopie
γ	Transitions e^- internes	Spectroscopie Mössbauer
X	Transitions e^- internes	Fluorescence X
UV-Vis.	Transitions e^- de valence	Spectroscopie électronique atomique ou moléculaire
IR	Vibrations de liaisons	Spectroscopie IR et Raman
MO	Rotation des molécules	Spectroscopie MO*

*MO = micro-ondes.

Il est important de noter également que **pour chaque niveau d'excitation électronique, il existe plusieurs niveaux d'excitation vibrationnelle et que pour chacun**

de ces derniers, il existe plusieurs niveaux d'excitation rotationnelle, ce qui est illustré dans la figure 4.56. La maîtrise de ce concept est nécessaire à la bonne compréhension de la fluorescence, et principalement à bien voir la différence qui existe entre ce phénomène et une simple ré-émission. C'est d'ailleurs par cela que nous commencerons l'aspect théorique de la spectroscopie par fluorescence.

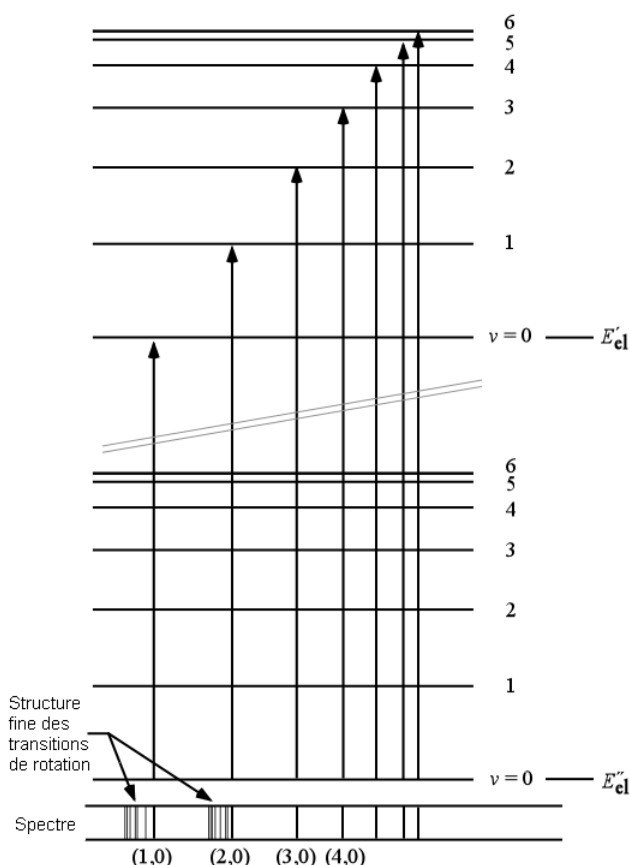


Figure 4.56. : Niveaux d'énergie électronique et vibrationnelle (et structure fine rotationnelle) : Deux niveaux électroniques sont représentés, le niveau E''_{el} , fondamental et le niveau E'_{el} excité. Les deux barres diagonales grises qui séparent ces niveaux, indiquent que l'échelle n'est pas respectée et qu'ils sont en fait beaucoup plus éloignés en énergie que ce qui est illustré. Pour chaque niveau électronique (UV-Vis) on voit qu'il existe plusieurs niveaux d'énergie vibrationnelle (IR). Quelques transitions possibles sont représentées par des flèches et le spectre correspondant est illustré dans le dessous de la figure. En outre, il existe des niveaux d'énergie rotationnelle pour chaque niveau d'énergie vibrationnelle, mais ils ne sont pas représentés pour des raisons de clarté. Par contre, deux exemples de structures fines sont illustrés dans le spectre.

Aspect théorique

Désexcitation

Une fois la molécule portée dans un état excité par l'absorption d'un photon, plusieurs voies de déséxcitation sont possibles :

- **Dissociation.** La molécule excitée se brise en deux fragments. Dans ce cas, **aucun phénomène spectroscopique autre que celui d'absorption initial n'est observé**, à moins que les fragments n'irradient de l'énergie par un des processus mentionnés ci-dessous.

- **Ré-émission.** Si l'absorption a lieu comme illustré dans la figure 4.57, alors la ré-émission est exactement l'inverse de celle-ci. ***La radiation émise, qui peut être mesurée et représentée comme un spectre d'émission, est identique en fréquence avec celui d'absorption.***
- **Fluorescence.** Si, comme cela est représenté dans la figure 4.57, la molécule se retrouve dans un état de vibration élevé après une excitation électronique et ***l'excès d'énergie vibrationnelle peut être perdu par des collisions intermoléculaires.*** L'énergie vibrationnelle est convertie en énergie cinétique et apparaît sous forme de chaleur dans l'échantillon ; un tel ***transfert entre les niveaux d'énergie*** est dit « ***non radiatif*** » et on parle dans ce cas de ***conversion interne (CI)***. Ce phénomène est représenté par des flèches ondulées sur la figure 4.57. Lorsque la molécule excitée a atteint un niveau vibrationnel plus bas (ex : $v = 0$), elle peut alors émettre une radiation et retourner à l'état fondamental ; ***la radiation émise, appelée « spectre de fluorescence », est normalement de fréquence plus basse que celle de l'absorption initiale,*** mais dans certaines conditions, elle pourrait être de fréquence plus élevée. Le temps entre l'absorption initiale et le retour à l'état fondamental est très court, de l'ordre de 10^{-8} s.
- **Phosphorescence.** Ce phénomène peut avoir lieu quand deux états excités, différents par leur spin total ($S = 0 \rightarrow$ multiplicité de spin = $2S+1 = 1$, état singulet : les deux électrons sont de spins opposés ou $S = 1 \rightarrow$ multiplicité de spin = $2S+1 = 3$, état triplet : les deux électrons sont de spins identiques), ont des énergies comparables. Dans la figure 4.57, on voit que l'état fondamental (S_0) et l'un des états excités (S_1) sont des singulets, alors qu'un état excité voisin (T_1) est un triplet. Même si une règle de sélection ($\Delta S = 0$) interdit qu'il y ait une transition spectroscopique entre un état singulet et un état triplet, il n'est pas interdit que le transfert entre les états excités ($S_1 \rightarrow T_1$) se déroule cinétiquement, c'est-à-dire suivant des transitions non radiatives induite par des collision. On parle alors de conversion inter-systèmes (CIS). Lorsque la molécule est arrivée à l'état triplet et a perdu un peu d'énergie vibrationnelle dans cet état, elle ne peut retourner à l'état excité singulet. Elle va donc finalement atteindre le niveau vibrationnel fondamental de l'état triplet. Maintenant, et bien qu'une transition vers l'état fondamental (singulet) est interdit, il se peut qu'elle ait lieu, mais de façon bien plus lente qu'une transition électronique permise. Dans le cas contraire, elle peut également rejoindre l'état fondamental via une nouvelle conversion inter-système ($T_1 \rightarrow S_0$) et une cascade de conversions internes. La

lenteur de la transition « non autorisée » de l'état triplet à l'état fondamental explique pourquoi les substances phosphorescentes continuent d'émettre des radiations lumineuses des secondes, des minutes ou même des heures après l'absorption initiale. Contrairement à la fluorescence, un spectre de phosphorescence est exclusivement constitué de fréquences plus faibles que celles absorbées.

- **L'émission stimulée.** Ce phénomène, dont ne nous parlerons pas plus en détail dans le cadre de ce cours, est à l'origine de la **production de radiations laser**.

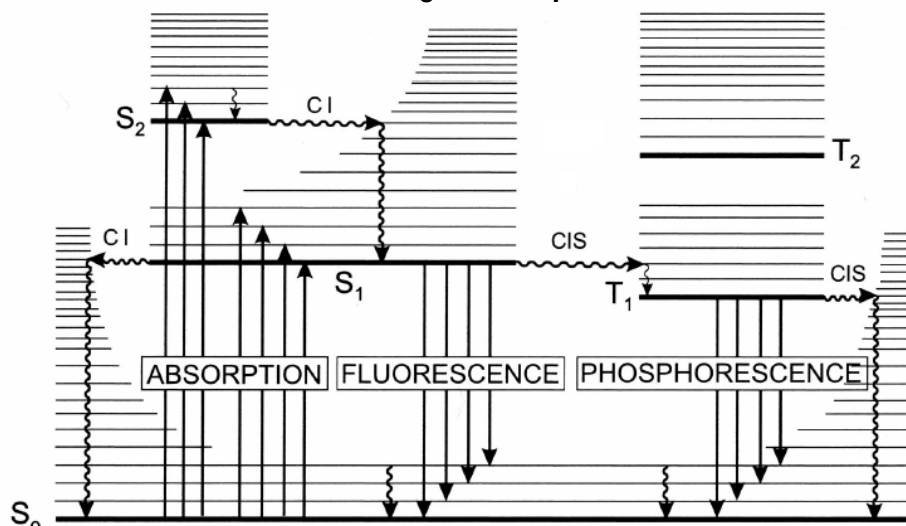


Figure 4.57. : Diagramme de Perrin-Jablonski :

- CI : Conversion interne.
- CIS : Conversion inter-systèmes.
- S_x : État singulet.
- T_x : État triplet.

Les niveaux d'énergie électronique sont représentés par des traits horizontaux gras, les niveaux d'énergie vibrationnelle par des traits horizontaux fins, les transitions radiatives (avec absorption ou émission de lumière) par des flèches verticales droites et les transitions non radiatives (sans émission de lumière) par des flèches ondulées.

Fluorescence

Revenons un peu plus en détail sur la fluorescence. La figure 4.58 montre la séquence d'étapes comprises dans la fluorescence. L'absorption initiale amène la molécule dans un état électronique excité et, si le **spectre d'absorption** est enregistré, il ressemble au spectre (a) de la figure 4.59, **caractéristique de l'état électronique supérieur**. Comme nous l'avons vu plus haut, la molécule est alors sujette aux collisions avec des molécules environnantes, provoquant une décroissance non radiative vers le niveau vibrationnel fondamental de l'état électronique excité. L'environnement peut alors ne pouvoir être capable d'accepter la plus grande différence d'énergie nécessaire à ramener la molécule à

l'état électronique fondamental. Elle peut alors survivre suffisamment longtemps pour subir une émission spontanée et émettre le reste de l'énergie excédentaire sous forme d'une radiation. **Le spectre de fluorescence a alors une structure vibrationnelle caractéristique de l'état électronique inférieur.**

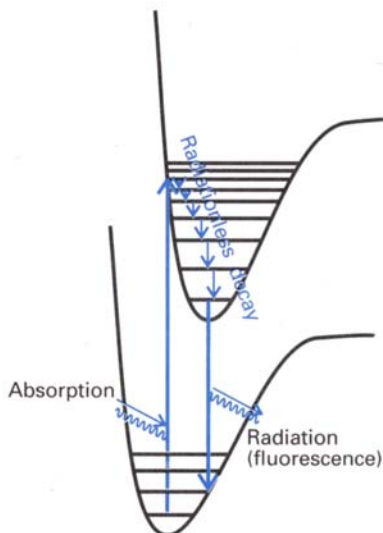


Figure 4.58. : Diagramme de Perrin-Jablonski :

Après l'absorption initiale, l'état vibrationnel le plus élevé subit une décroissance non radiative en donnant de l'énergie à son environnement. Une transition radiative a alors lieu à partir de l'état vibrationnel fondamental de l'état électronique le plus élevé.

Les transitions 0-0 (entre les états vibrationnels fondamentaux des états électroniques fondamental et excité) d'absorption et de fluorescence ne coïncident pas toujours exactement parce que le solvant peut interagir différemment avec le soluté à l'état fondamental et à l'état excité. Comme les molécules de solvant n'ont pas le temps de se réarranger pendant la transition, **l'absorption a lieu dans un environnement caractéristique de l'état fondamental solvato, alors que la fluorescence a lieu dans un environnement caractéristique de l'état excité solvato.**

Comme nous l'avons vu, la plupart du temps, **la fluorescence se déroule à une fréquence plus basse que celle de la radiation incidente** parce que la transition émissive a lieu après qu'une **partie de l'énergie vibrationnelle ait été perdue dans l'environnement**. Les couleurs vertes et oranges vives des colorants fluorescents représente une manifestation journalière de ce phénomène : ils absorbent dans l'UV et le bleu et fluorescent dans le visible.

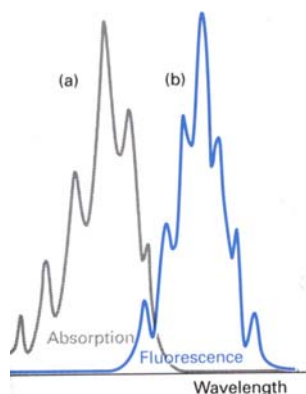


Figure 4.59. : Spectre d'absorption (a) et de fluorescence (b) :

Le spectre d'absorption montre une structure vibrationnelle caractéristique de l'état le plus élevé. Le spectre de fluorescence montre une structure caractéristique de l'état le plus bas et est déplacé vers des fréquences plus basses.

Les principales caractéristiques de l'émission de fluorescence d'une molécule organique sont :

- La **longueur d'onde d'excitation** (λ_{ex}), qui correspond à la longueur d'onde d'absorption pour laquelle il y a une fluorescence maximale (et qui correspond en général au maximum du spectre d'absorption).
- La **longueur d'onde d'émission** (λ_{em}), qui correspond au maximum du spectre de fluorescence.
- La **durée de vie de fluorescence** (τ_F), qui correspond au temps que passe la molécule à l'état excité avant d'émettre le photon.
- Le **rendement quantique de fluorescence** (Φ_F), qui correspond au nombre de photon émis par photon absorbé. Cette grandeur, comprise entre 0 et 1, caractérise en quelque sorte l'efficacité du phénomène de fluorescence pour une molécule. **L'efficacité d'un fluorophore dépend donc non seulement de ce paramètre, mais également de du coefficient d'absorbance**, puisque plus une molécule fluorescente sera capable de capter de photons, plus elle sera susceptible d'en réémettre.

La fluorescence a connu un très fort développement dans de nombreux domaines (physique, biologie, médecine, environnement, industries pharmaceutiques, etc.) en particulier du fait de la très grande dépendance de la lumière émise par une molécule à son environnement (polarité, pH, température, pression, viscosité, liaisons hydrogènes, etc.)

Aspect pratique

Composition d'un spectromètre de fluorescence UV

Schéma général

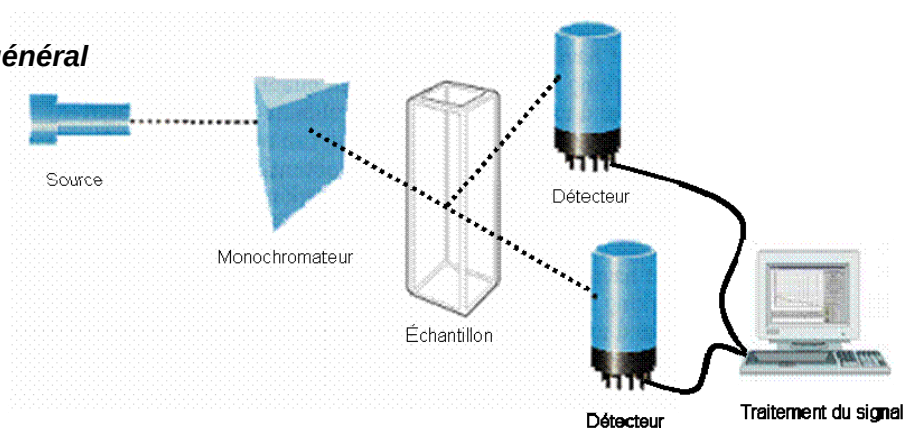


Figure 4.60. : Schéma général d'un fluorimètre UV : Une source de rayonnement (ici, une lampe), un monochromateur (ici, un prisme), un échantillon (ici, une solution dans une cuvette), un détecteur (ici, une photodiode) dans l'axe optique et à 90° et un système de traitement du signal (ici, un ordinateur).

Comme on peut le voir à la figure 4.60, le schéma général d'un fluorimètre est en tout point comparable au schéma général d'un spectromètre UV, si ce n'est que cette fois, on détecte le signal, non seulement dans l'axe optique (mesure du spectre d'absorbance), mais également à 90° de cet axe, pour détecter les émissions de fluorescence.

Applications de la fluorescence UV

Afin de bien montrer l'étendue des applications de la fluorescence, nous ne nous limiterons pas à la spectroscopie par fluorescence UV exclusivement.

- **Études cinétiques** : Si, un composé fluorescent est le produit ou le réactif d'une réaction, il est possible de suivre l'évolution de cette dernière par mesure de la fluorescence de l'échantillon. Cela permet également, par exemple, d'évaluer l'efficacité d'un catalyseur, comme le montre la figure 4.61.



Figure 4.61. : Photo de 4 puits d'une plaque de test : Les Puits 1 et 2 ne contiennent pas un des réactifs de la réaction. Le puits 3 contient les deux réactifs, sans catalyseur ; on y observe une faible fluorescence après plusieurs minutes, trahissant l'apparition d'un produit fluorescent. Dans le puits 4, en présence d'un catalyseur, la fluorescence est plus importante.

- **Marquage** : Certains composés fluorescents ont été créés pour avoir en plus une certaine affinité pour l'une ou l'autre organelle cellulaire, ce qui permet de les colorer spécifiquement, comme l'illustre la figure 4.62.

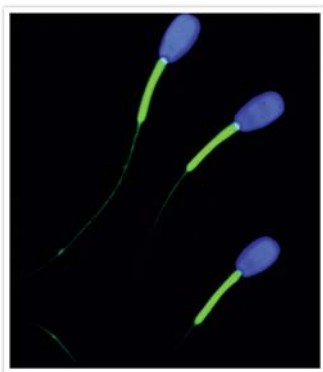


Figure 4.62. : Photo de spermatozoïdes de taureau : Ces spermatozoïdes vivants ont été colorés avec un fluorophore bleu qui marque spécifiquement les noyaux des cellules (tête) et un fluorophore vert qui marque spécifiquement les mitochondries (queue).

- **Détection de métaux** : Il est possible de créer des composés dont la fluorescence va dépendre de la complexation d'un métal.
- **Fixation à l'ADN** : Le bromure d'ithidium, reconnu pour être un bon intercalant de l'ADN, permet la coloration des gels d'ADN pour vérifier l'efficacité d'une PCR ou d'une digestion de plasmide, comme vous l'avez peut-être vu ou allez peut-être le voir dans votre cours de biotechnologie ou de microbiologie.

4.5.Spectrométrie de masse

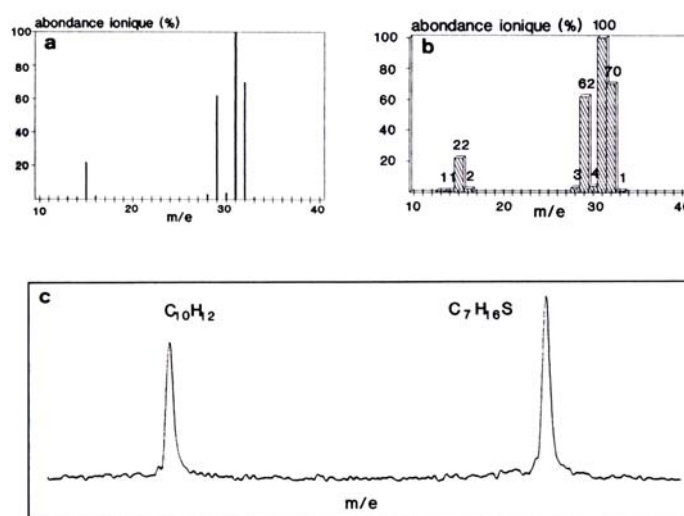
La spectrométrie de masse (SM) permet de recueillir des informations sur la nature, la composition et la structure des espèces présentes dans l'échantillon. Les instruments correspondants sont les spectromètres de masse, appareils de conceptions diverses, dont certains dérivent de montages imaginés au début du 20^{ème} siècle par les physiciens pour l'étude des particules ou des atomes ionisés tandis que d'autres utilisent le principe des pièges à ions.

La spectrométrie de masse trouve ses applications dans des secteurs très divers, tels ceux de la chimie organique, de la biochimie, de la parachimie, de l'environnement, de l'agro-alimentaire, de la géochimie, ainsi que dans beaucoup de contrôles de procédés industriels.

Aspect théorique

Principe de la spectrométrie de masse

L'analyse par spectrométrie de masse repose sur l'ionisation, généralement dans une enceinte où règne un vide poussé (10^{-4} Pa), d'une très petite quantité d'échantillon, afin de créer des ions ; ces espèces chargées sont alors soumises à l'action de champs électriques et/ou magnétiques, suivant les appareils. L'étude des trajectoires suivies permet de déterminer le rapport masse/charge des ions, donc éventuellement leur nature. La représentation sous forme graphique de l'abondance des ions sur la base de leur rapport masse/charge constitue le spectre de masse (figure XXXXXXXX). Celui-ci traduit la fragmentation, à l'échelle statistique, du très grand nombre d'espèces individuelles qui composent tout produit soumis à cette analyse. La méthode, d'une extrême sensibilité, détruit l'échantillon.



En résumé, lorsque l'on soumet un composé moléculaire à cette analyse, on initie un processus en plusieurs étapes enchaînées :

- Ionisation : les molécules présentes dans l'échantillon passent à l'état gazeux, par effet du vide, et sont ionisés par un des procédés existants. Il en résulte un mélange d'ions issus de la fragmentation des molécules de départ.
- Accélération : sitôt formés, les ions sont dirigés vers le dispositif de séparation, par effet d'un champ électrique qui accroît leur énergie cinétique.
- Séparation : les ions sont alors triés suivant leur rapport masse/charge (m/e). Plusieurs procédés peuvent être employés à cette fin.
- Détection : après séparation, les ions sont recueillis par un détecteur sensible aux charges électriques transportées.
- Traitement du signal : le signal en sortie de l'appareil conduit au spectre de masse, représentation conventionnelle de l'abondance des ions en fonction de leur rapport masse/charge, mesurable jusqu'à 10^4 .

Selon le spectromètre, on accède aux masses individuelles des ions présents avec plus ou moins de précision. Les meilleurs appareils peuvent déterminer les masses avec une extrême précision : la marge d'erreur ne dépasse pas 10^{-5} uma. Tous les appareils, quelles que soient leurs performances, conduisent à une présentation standardisée des résultats sous forme de spectre de fragmentation qui correspond à une répartition des ions, regroupés aux valeurs nominales entières (qui n'existe que de nom et non de fait) les plus proches de leur masse réelles, et dont les intensités sont exprimées en % du pic le plus intense, appelé pic de base.

Ce "spectre-bâtons", qui correspond à la distribution des masses réparties en classes dont les hauteurs sont proportionnelles à leurs abondances, n'est autre qu'une sorte d'histogramme. Néanmoins cette représentation a pour inconvénient qu'à une même masse nominale il peut correspondre plusieurs ions, par ailleurs totalement différents, qui se confondent dans ce type de représentation. C'est pourquoi les spectromètres de masse permettent également une autre présentation des résultats, sous forme d'un tracé continu des masses balayées. Les signaux prennent alors l'aspect de pics gaussiens, plus ou moins larges selon l'appareil. La position de chaque maximum correspond à un rapport masse/charge précis.

Pour identifier un composé moléculaire par spectrométrie de masse, on dispose de deux approches : soit en faisant appel à une spectrothèque où est répertorié un grand nombre de spectres, parmi lesquels on retrouvera celui du composé étudié s'il existe dans la collection, soit en essayant de reconstituer la structure du composé de départ à la manière d'un puzzle. La seconde méthode est un exercice d'une grande difficulté, les fragmentations

étant souvent assez difficilement prévisibles. Il faut alors disposer de plusieurs spectres, enregistrés dans des conditions différentes.

La spectrométrie de masse est devenue progressivement un moyen d'investigation irremplaçable des composés structurés. Elle s'applique également à l'analyse de la composition élémentaire des milieux inorganiques (technique ICP/MS) et peut être étendue à l'étude des mélanges moléculaires, à condition de placer en amont du spectromètre de masse un chromatographe (liquide ou gazeux) ou une électrophorèse capillaire pour séparer les composés.

Action d'un champ électrique – force de Coulomb

Le fonctionnement des diverses catégories de spectromètres de masse est basé sur l'action des champs électrique et magnétique sur les ions dans le vide.

Lorsque l'on crée une différence de potentiel $\vec{V}$ (volts) entre deux plaques parallèles distantes de d (m), il apparaît un champ électrique $\vec{E}$ (V/m) uniforme si le milieu est homogène et orienté vers les faibles potentiels. On pose :

$$\vec{E} = \frac{\vec{V}}{d}$$

$\vec{E}$ grandeur vectorielle détermine la force de Coulomb qui s'exerce sur l'ion de masse m porteur de la charge q et placé dans ce champ.

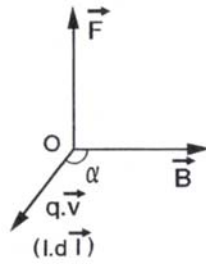
$$\vec{F} = q\vec{E}$$

Si $q > 0$, $\vec{F}$ a le même sens que $\vec{E}$, et inversement. Cette force est indépendante de la vitesse de l'ion. En spectrométrie de masse, on remplace souvent q par e ou z pour désigner la charge, bien que les ions portent quelquefois plus d'une seule charge élémentaire.

Action d'un champ magnétique – formule de Lorentz

La force qui s'exerce sur une particule ou un ion, porteur d'une charge q , animé d'une vitesse $\vec{v}$ et soumis à l'action d'un champ d'induction magnétique $\vec{B}$, est donnée par une expression connue sous le nom de formule de Lorentz que l'on écrit :

$$\vec{F} = q\vec{v} \wedge \vec{B}$$



Si $\alpha = \pi/2$ et si on remplace q par e , on a $F = evB$ (e en coulomb, v en m s^{-1} , B en tesla et F en newton). La formule de Lorentz est déduite de la loi plus générale de Laplace qui exprime la force à laquelle est soumise un conducteur de longueur $d\vec{l}$, parcouru par un courant I , dans un champ d'induction magnétique $\vec{B}$.

$$\vec{F} = I d\vec{l} \wedge \vec{B}$$

Le champ magnétique ne modifie pas la vitesse des ions, donc leur énergie cinétique. Par application de la relation fondamentale de dynamique, qui s'écrit, dans le repère du laboratoire, $\vec{F} = m\vec{a}$, on en déduit, si $\alpha = \pi/2$:

$$\vec{a} = \frac{e}{m} \vec{v} \wedge \vec{B}$$

Seule la composante centripète du vecteur accélération intervient ($\alpha = \pi/2$). L'ion amorce une trajectoire circulaire de rayon R , dans un plan perpendiculaire à $\vec{B}$ et contenant $\vec{v}$. De ce fait, $a = v^2/R$, soit en remplaçant a par sa valeur tirée de l'expression ci-dessus,

$$\frac{m}{e} = \frac{RB}{v} \text{ ou } R = \frac{mv}{eB}$$

La spectrométrie de masse ne permet d'accéder qu'au rapport masse/charge des ions, porté en abscisse du spectre (c'est pourquoi on écrit par convention m/q ou m/e). Si tous les ions portent la même charge, l'échelle de masse est la même, à un facteur près. C'est pourquoi l'échelle des spectres est indiquée en uma (ou Da). Par contre, si un même

fragment m est porteur de charges différentes, il apparaîtra à plusieurs positions, l'appareil ne pouvant différencier, par exemple, $m/2e$ et $(m/2)/e$.

Aspect pratique

Introduction et ionisation de l'échantillon

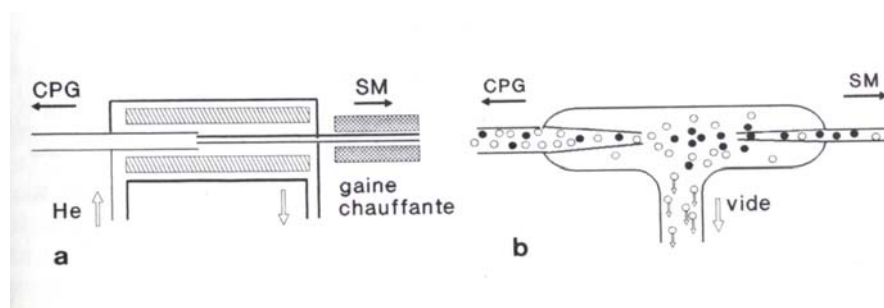
Modes d'introduction directe des échantillons

Le mode d'introduction dans le spectromètre de masse varie suivant l'état physique de l'échantillon et la technique choisie. Dans le cas d'un gaz ou d'un composé à l'état de vapeur, on introduit un peu de l'échantillon dans un réservoir qui communique avec la chambre d'ionisation par une fuite réglable. Pour un liquide, on utilise une microseringue. Le liquide se trouve vaporisé par effet du vide régnant dans la chambre d'ionisation.

Les solides peuvent être introduits en les déposant à l'extrémité d'une canne métallique chauffante, pour assurer la sublimation du composé, ou par évaporation à partir d'une solution dans un solvant volatil.

Introduction dans le cas d'un couplage CG/SM

L'interfaçage le plus simple pour la technique couplée CG/SM (GC/MS), consiste à réunir la colonne capillaire et le spectromètre de masse, soit en introduisant directement l'extrémité de la colonne dans la chambre d'ionisation, soit par le relais d'un capillaire de transfert chauffé, placé entre le chromatographe et le spectromètre de masse. A condition que le débit dans la colonne ne dépasse pas quelques ml/min, et que les colonnes soient très longues, les pompes peuvent maintenir le vide nécessaire à l'analyse. Pour les colonnes à garnissage dont le débit est plus élevé, ou pour permettre un emploi moins restrictif de la colonne capillaire, on adapte une microvanne et un restricteur, appelé séparateur. Parmi les autres dispositifs, le séparateur à jet moléculaire permet de concentrer les composés au cours du transfert, l'enrichissement étant basé sur l'énergie cinétique des molécules.



Introduction dans le cas d'un couplage CLHP/SM

L'interfaçage CLHP/SM pose plus de difficultés par suite de la nature de la phase mobile, particulièrement lorsqu'il s'agit d'éliminer un solvant aqueux (1 ml/min) au niveau de l'interface entre les deux appareils. Il existe toutefois différentes possibilités pour remédier à ce problème.

Introduction directe de l'éluant dans la région de la source d'ions :

- Ne peut supporter un débit de 1 ml / min. Un tel débit donne un volume de gaz égal à 1,2 l / min, ce qui dépasse de loin les capacités d'une pompe à vide. Il est donc nécessaire d'utiliser un système split/splitless pour des débits aussi grands.
- S'adapte au débit d'une colonne capillaire qui est de l'ordre de 5 à 50 µl / min. Les composés ne sont jamais complètement désolvatés.

Thermospray : Volatilisation rapide par passage de l'éluant, dont le débit se situe entre 1 et 2 ml/min, dans un capillaire chauffé en présence d'un électrolyte comme l'acétate d'ammonium. Un système de pompage situé en face du capillaire produit un jet supersonique de vapeur contenant de très fines gouttelettes. La taille de ces dernières diminue à mesure qu'elles se déplacent (vaporisation) et, à un certain moment, les ions s'en détachent et entrent dans le spectromètre de masse.

ICPA (Ionisation Chimique à Pression Atmosphérique) : C'est un procédé assez comparable au thermospray, mais avec une ionisation à pression atmosphérique.

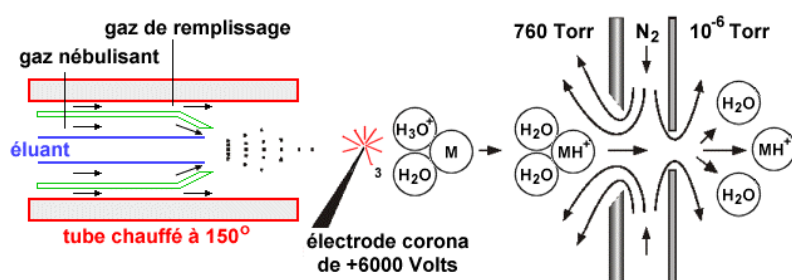


Figure 5.16. : Ionisation à pression atmosphérique.

Électrospray : L'éluant entre dans une chambre, maintenue à la pression atmosphérique, à travers un fin capillaire en acier inoxydable. Un potentiel élevé est appliqué entre un manchon composé d'une solution dont le rôle est de maximiser l'ionisation des molécules de l'éluant. Ce potentiel a pour effet de créer un champ électrique puissant qui provoque l'apparition de charges à la surface des gouttelettes qui sortent du capillaire en jet très fin. Ces gouttelettes se déplacent dans un courant d'azote à travers un orifice de la contre

électrode, processus qui contribue à l'évaporation du solvant présent dans les gouttelettes. Ce même courant d'azote transporte les ions dans le spectromètre de masse. Les ions formés par ce type d'ionisation possèdent un rapport m/z (masse sur charge) élevé, ce qui permet de faire l'analyse de molécules de masse molaire élevée comme les protéines.

Inconvénients :

- Limité à un débit assez faible (quelques μl par minute).
- Problème de nébulisation si changement de solvant (utilisation de gradient).

Développements récents dans ce mode d'ionisation :

- Addition de gaz qui aide à la nébulisation du liquide et à la désolvatation des ions.
- Chauffage du capillaire (permet d'augmenter le débit).

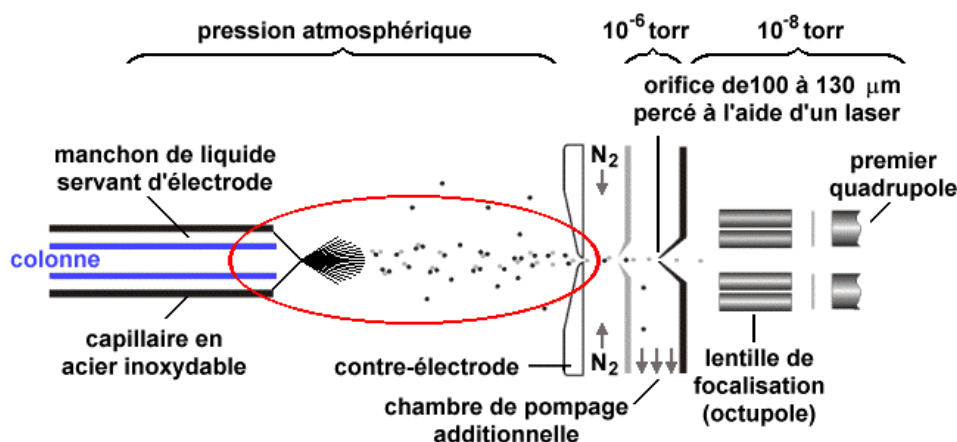
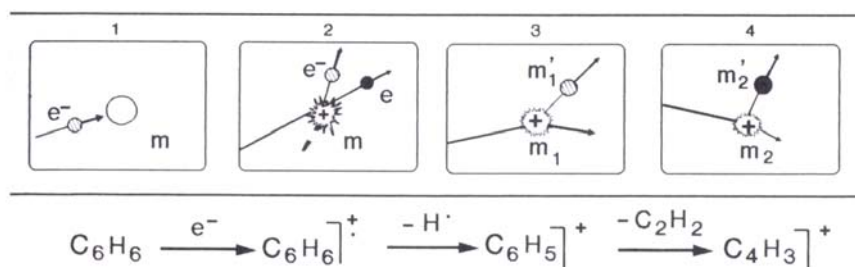


Figure 5.17. : Électrospray

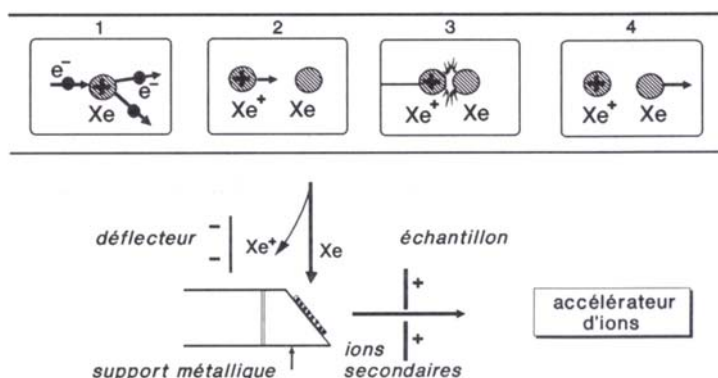
Ionisation par impact électronique

L'ionisation par impact électronique, dérive des premières expériences sur les tubes à décharge, les "rayons canaux" et les rayons cathodiques. Elle est provoquée par impact d'électrons sur l'échantillon. Le standard d'ionisation – 70 eV – est obtenu avec des électrons produits par effet thermoionique, accélérés par une différence de potentiel de 70 V. Afin d'accroître, sur le spectre, l'intensité relative du pic moléculaire M^+ , il est possible de choisir une énergie d'ionisation plus faible, 15 eV par exemple.



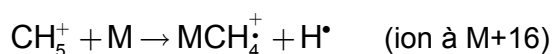
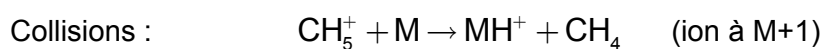
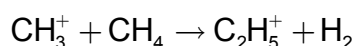
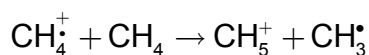
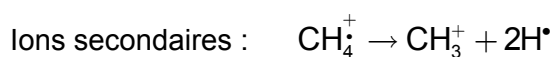
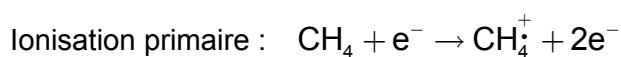
Désorption / ionisation

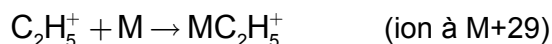
L'échantillon est ionisé par impact d'atomes lourds (Xe ou Ar), ou avec des ions (Cs^+ ou Na^+), animés d'une grande vitesse. Ainsi dans la méthode de bombardement par des atomes rapides (FAB), on ionise un gaz atomique avec des électrons, puis on accélère les ions formés afin de les faire entrer en collision avec des atomes du gaz restés à l'état neutre. Ceux-ci sont projetés à grande vitesse sur l'échantillon déposé, à l'état de film, sur un support métallique. Cette technique évite de chauffer les composés et permet de faire des études de plus longue durée.



Ionisation chimique (IC)

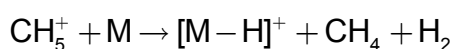
L'échantillon est bombardé par des ions issus de petites molécules. Pour cela, on introduit dans la chambre d'ionisation, conjointement au composé à analyser, un gaz en large excès, tel que le méthane, l'ammoniac ou l'isobutane, à la pression de 0,1 Pa. On bombarde ce mélange par des électrons. La pression du gaz étant telle que le libre parcours moyen des molécules est faible, il se produit des collisions entre les espèces réactives. En prenant l'exemple du méthane, on a :





En général, la présence d'ions relativement lourds dans ces milieux rend inopportune l'étude du spectre en dessous de 45 uma.

L'ion quasi moléculaire MH^+ (qui n'est pas un ion radical) a une moindre tendance à se fragmenter que l'ion moléculaire M^+ en ionisation électronique. Il permet généralement de repérer la masse moléculaire. La formation de MH^+ dépend cependant de l'affinité de M pour H^+ , si bien que dans d'assez nombreux cas, on observe un ion $(\text{M}-1)^+$, ce qui fait que l'ionisation chimique laisse toujours planer un doute sur la valeur de la masse moléculaire du composé étudié.

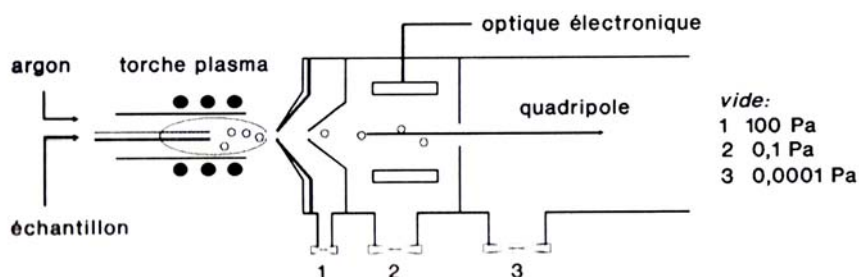


NH_4^+ se comporte comme CH_5^+ . Quant à l'isobutane, il donne avec facilité l'ion $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ stable, qui conduit à l'ion $(\text{M}+1)$, en se transformant en isobutène :



Ionisation par plasma (ICP/MS)

Cette méthode est réservée à l'analyse élémentaire des échantillons en solution aqueuse. Elle convient bien aux sels inorganiques. L'échantillon nébulisé est introduit au centre d'un plasma d'argon placé à l'entrée du spectromètre et dont la température est de l'ordre de 7000 K.



Après désolvatation, vaporisation et dissociation, les éléments dont l'énergie de première ionisation est inférieure à 10 eV sont totalement ionisés (ceci concerne une cinquantaine d'éléments). Les ions sont aspirés par le spectromètre de masse en passant

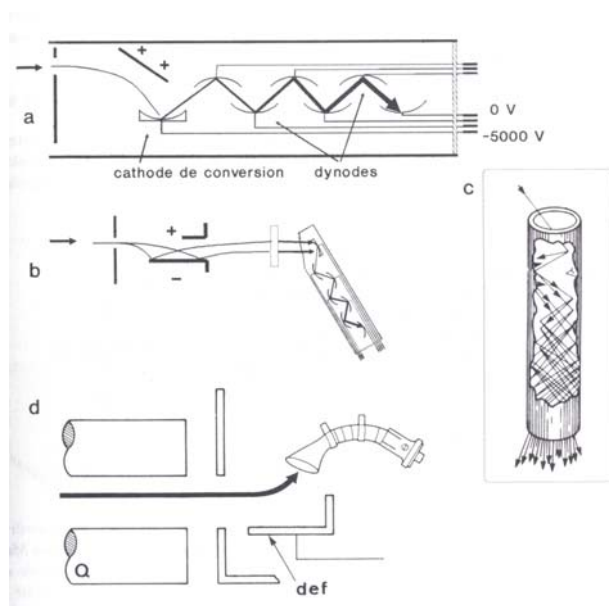
par une interface conçue autour d'un dispositif séparateur refroidi, assez semblable au système utilisé dans le couplage CLHP/SM.

Détecteurs à ions

La détection repose sur les mesures électriques des charges transportées pour lesquelles on retrouve des principes qui sont communs avec la détection des photons.

Ces détecteurs fixes impose que l'on explore le domaine m/e par un balayage en fonction du temps. Certains modèles ont une telle sensibilité qu'ils peuvent repérer l'impact d'un seul ion. Ordinairement le nombre d'ions d'une même espèce est grand, de sorte que le signal est de type analogique. On distingue :

- Les multiplicateurs d'électrons à dynodes séparées. Dont le fonctionnement est comparable aux photomultiplicateurs, si ce n'est que cette fois, l'arrachement initial d'électrons n'est pas provoqué par l'impact d'un photon, mais par l'impact d'un ion. Malheureusement, ces détecteurs vieillissent assez mal, mais il est possible de les remplacer par des photomultiplicateurs, en ajoutant un système de conversion ion $\rightarrow$ photon, ce qui conduit à un montage appelé dynolite.
- Les multiplicateurs d'électrons à dynode continue (channeltron). Les ions sont déviés vers un collecteur dont l'entrée en forme de cornet est constitué d'un verre dopé au plomb qui fait office de cathode de conversion. Les électrons libérés sont attirés par un gradient de potentiel vers une électrode positive. Les chocs successifs des électrons sur les parois provoquent leur multiplication, comme sur des dynodes séparées. Le montage est désaxé, par rapport à la trajectoire incidente des ions, pour préserver la partie sensible du détecteur de l'impact des espèces neutres ainsi que des photons émis par le filament, susceptibles également d'arracher des électrons.



Performance des spectres de masse

Limite en masse

Chaque appareil permet la mesure du rapport m/e des ions jusqu'à une valeur limite. Cette valeur supérieure est exprimée en uma pour un ion porteur d'une seule charge élémentaire. Certains constructeurs prennent pour valeur, la masse à partir de laquelle on ne peut distinguer M de $M+1$. Il va de soi que si l'ion est porteur de n charges, la limite en masse se trouve multipliée par n .

Sensibilité

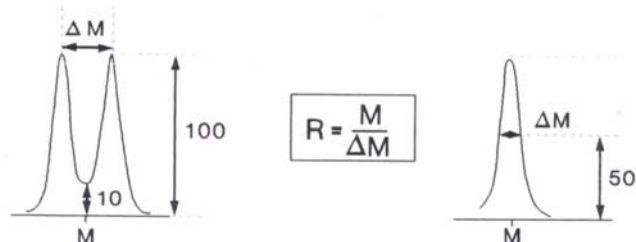
La sensibilité d'un appareil se mesure en masse d'échantillon consommé par seconde (de l'ordre du pg), pour obtenir un signal d'intensité normalisée.

Pouvoir de résolution

Les pics des spectres de masses des appareils présentent l'aspect de courbes gaussiennes plus ou moins larges par la suite d'imperfections diverses. Le pouvoir de résolution est un paramètre qui permet de juger de l'efficacité des appareils à séparer des ions de masses voisines. Il est défini par $R = M/\Delta M$, calculé sur un enregistrement réel, après que l'appareil ait été réglé au mieux de ses performances. La masse M est mesurée au milieu du pic choisi. Quant à ΔM , il correspond :

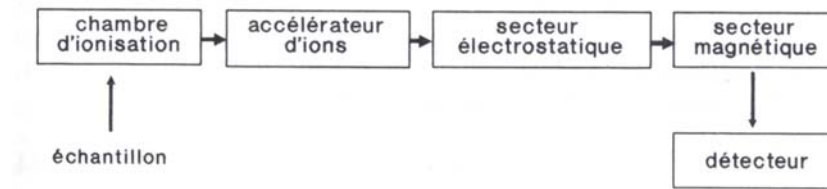
- soit à la largeur du pic à mi-hauteur, en unités de masse.
- soit à l'écart minimum entre deux masses voisines, de même intensité, tel que la vallée, entre les pics ne dépasse pas 10 % de leur hauteur.

Le pouvoir de résolution est sans dimension. Avec des appareils à secteur magnétique, ΔM varie avec M et il faut donc préciser la masse ayant servi au calcul. Avec des appareils à filtres quadripolaires, ΔM est constant.



Spectrométrie à secteur magnétique et double focalisation

Cette catégorie d'appareils sépare les ions par effet d'un champ magnétique orienté perpendiculairement à la trajectoire des ions.



Dans certains montages, l'ordre des deux secteurs est inversé (le secteur électrostatique est placé avant le secteur magnétique). Étant donné la quantité d'informations produites au cours d'une seule analyse, le traitement des données par l'ordinateur s'avère indispensable pour la correction, la manipulation, la conservation et la visualisation des données, sans oublier l'impression des résultats et le diagnostic des pannes de l'appareil.

Accélérateur d'ions

Environ 5 % des ions formés amorcent le parcours qui va les mener jusqu'au détecteur. Les ions (supposés ici positifs) sont accélérés au moyen de plusieurs plaques portées à des potentiels négatifs croissants, la différence de potentiel totale pouvant atteindre 10 000 V. Le vide doit être excellent pour éviter la formation d'arcs électriques.

Les ions acquièrent tous une même énergie cinétique $E_c = eU$. La vitesse acquise après accélération est donc inversement proportionnelle à la racine carrée de leur masse :

$$v_i = \sqrt{\frac{2eU}{m_i}}$$

Cependant leur énergie cinétique E_0 avant accélération, bien que très petite devant celle qu'ils ont acquise, est la cause d'une faible dispersion de leur énergie cinétique totale.

$$E_{\text{totale}} = E_0 + E_c$$

Secteur électrostatique

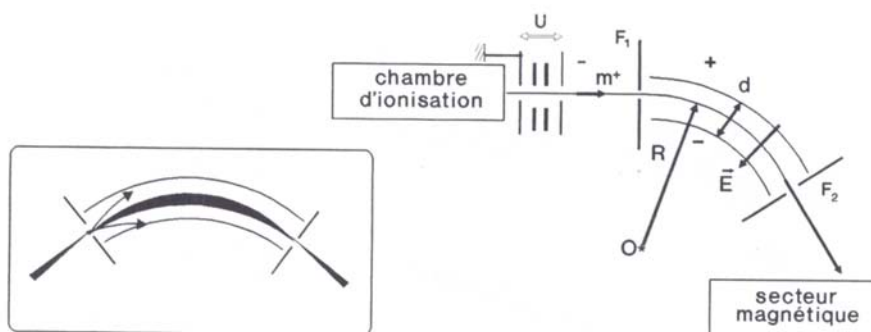
L'inhomogénéité énergétique précitée est neutralisée en faisant passer les ions à travers un secteur constitué de deux électrodes cylindriques concentriques qui sélectionnent les ions ayant la même énergie, quelle que soit leur masse. Ce système à champ radial, également focalisateur en direction, redresse les trajectoires quelque peu divergentes, à l'entrée du secteur.

La force $\vec{F} = e\vec{E}$ qui s'exerce sur les ions est perpendiculaire à la trajectoire centrale de rayon R et ne modifie donc pas leur énergie. En grandeur, elle est égale à $F = mv^2/R$. En remplaçant le produit mv^2 par son équivalent en fonction de tension accélératrice ($mv^2 = 2eU$), on aboutit à la relation fixant les conditions de passage des ions dans le secteur radial :

$$E = \frac{2U}{R}$$

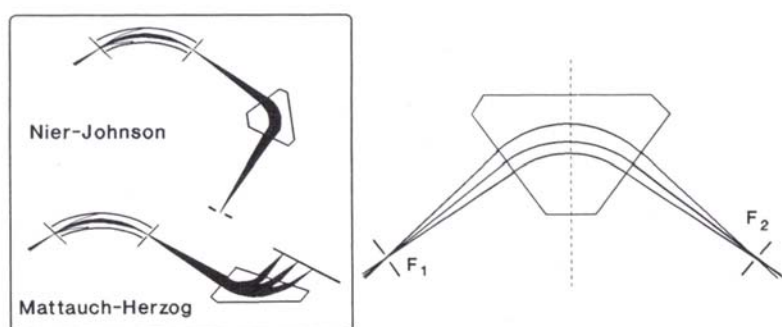
Lorsque E et U sont reliés par cette expression, seuls les ions ayant exactement l'énergie acquise au cours de l'accélération passeront par la fente de sortie. En reliant U à la différence de potentiel V entre les plaques du secteurs distantes de d ($V = Ed$), l'expression devient :

$$V = \frac{2d}{R}U$$



Secteur magnétique

A la suite du secteur électrostatique, se trouve le secteur magnétique. Les appareils se partagent entre le montage Nier-Johnson pour lequel la courbure imposée par le champ magnétique est de même sens que la courbure due au secteur électrostatique et le montage de type Mattauch-Herzog où ces deux courbures sont opposées.



En éliminant la vitesse v par combinaison des relations vues précédemment, on retrouve la formule de déflexion des appareils classiques à secteur magnétique :

$$\frac{m}{e} = \frac{R^2 B^2}{2U}$$

Seuls les ions ayant suivi la trajectoire de rayon R , imposé par la construction, pourront être détectés. Par conséquent, pour repérer les masses présentes on fait varier B (mode normal d'utilisation) ou U , de manière progressive, pour que les ions suivent successivement l'unique parcours qui permet leur détection.

Comme le secteur électrostatique, le secteur magnétique – encore appelé prisme magnétique – est focalisateur en direction : un faisceau d'ions identiques abordant le secteur magnétique sous un petit angle de divergence α , est focalisé en F_2 , fente image de F_1 . A chaque instant une seule masse peut suivre la trajectoire de rayon R .

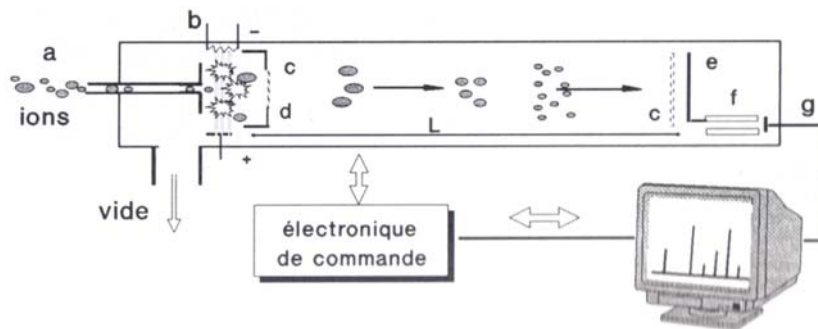
Le qualificatif de double focalisation donné à ces appareils, vient de ce que les montages en tandem des deux secteurs permettent de corriger à la fois les aberrations angulaires et en énergie des ions (focalisation en direction par le secteur magnétique et en vitesse par le secteur électrostatique).

Spectromètre à temps de vol

L'interdépendance entre la masse et la vitesse des ions est à la base du principe des appareils à temps de vol. Les ions sont soumis, durant un temps très bref, à un potentiel accélérateur (ex. 2000 V durant 10 μ s, de manière répétitive).

L'instrument mesure ensuite le temps nécessaire aux divers ions pulsés pour parcourir, d'un mouvement rectiligne uniforme dans le vide du tube analyseur, une distance L , libre de tout champ. En éliminant v entre les deux expressions $\frac{1}{2}mv^2 = eU$ et $L = vt$, on obtient la relation classique de ces appareils qui relie temps de parcours et masse :

$$m = \frac{2eU}{L^2} t^2$$



La résolution de ces appareils a longtemps été faible par suite de manque de précision dans la mesure des temps très brefs et de la dispersion énergétique des ions. Pour améliorer ce paramètre, la solution actuelle consiste à employer un laser pour obtenir des durées d'ionisation de quelques nanosecondes.

Spectromètre à résonance cyclotronique

Cette catégorie de spectromètre utilise la technique des pièges magnétiques à ions. Elle conduit à une très grande précision dans la mesure des masses, mais leur prix élevé reste un handicap à leur diffusion.

L'équation du cyclotron

Lorsque des ions sont soumis à l'action d'un champ d'induction magnétique sous une incidence normale à leur direction, ils amorcent un mouvement circulaire dans leur plan de propagation. Le rayon du cercle décrit se calcule facilement, comme nous l'avons vu, à partir de la formule de Lorentz.

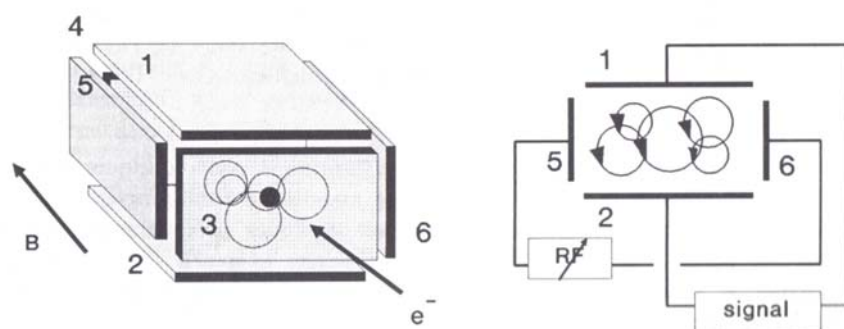
Si v est faible, le rayon du cercle sera suffisamment petit (quelques mm) pour que l'ion décrive toute la circonférence et se maintienne aussi longtemps qu'on le veut dans la chambre d'ionisation moyennant quelques précautions (haut vide, répulsion des parois). A partir des relations générales $\omega = v/R$ et $v = \omega/2\pi$, on peut calculer la fréquence de rotation des ions et arriver à l'équation du cyclotron :

$$\nu = \frac{eB}{2\pi m}$$

La fréquence ν de l'ion et le rayon de sa trajectoire dépendent de sa masse, mais non de sa vitesse. Par conséquent il y aura, à un instant donné, autant de fréquences différentes que d'ions de masses différentes dans le piège.

Conception de l'appareil

Les ions sont formés par l'impact d'un faisceau d'électrons qui pénètre dans une cellule de section rectangulaire placée dans le champ magnétique, comme indiqué sur la figure ci-dessous.



Ces ions, prisonniers dans un puits de potentiel par l'effet d'une polarité de + 1V appliquée aux parois 1 et 2, décrivent des orbites circulaires avec des fréquences caractéristiques. Toutes ces trajectoires forment un ensemble incohérent qui n'exerce pas d'effet macroscopique à l'extérieur de la cellule, il n'y a donc pas de signal détectable. L'analyse des masses consiste précisément à déterminer les différentes fréquences des ions.

Omégatron

Par un lent balayage de radiofréquence appliqué à deux des parois opposées de la cellule, on déstabilise les ions les uns après les autres : lorsque la radiofréquence rejoint celle d'un ion, l'énergie mécanique de l'ion augmente, ce qui se traduit par un accroissement de sa vitesse, donc du rayon de sa trajectoire. L'ion amorce un mouvement de spirale qui cesse dès qu'il vient au contact d'une des plaques directrices. Ce système, assez peu sensible, reste utilisé pour l'analyse des gaz.

Spectromètre de masse à transformée de Fourier

La seconde méthode consiste à envoyer une brève impulsion d'une bande de radiofréquences contenant celles que l'on veut détecter. Dans ces conditions tous les ions captent de l'énergie : les rayons de leurs orbites s'accroissent. Les ions d'une même masse perdent leur incohérence : ils se mettent à tourner en phase. Par exemple, tous les ions d'une même masse m passent auprès de la plaque supérieure au même instant, ce qui fait apparaître un signal détectable appelé interférogramme [$I = f(t)$], dont l'intensité décroît lorsque l'excitation cesse.

Chaque point de l'interférogramme est une indication d'ensemble de toutes les fréquences dont il est issu. Les conditions sont réunies pour que le calculateur de l'appareil puisse faire l'analyse de Fourier, c'est à dire passer de $I = f(t)$ à $I = f(v)$, donc finalement au spectre de masse $I = f(m/e)$.

Malgré l'intérêt de cette méthode qui donne des masses très précises, peu de constructeurs se sont lancés dans la commercialisation de ces appareils.

Spectromètre à filtre quadrupolaire

La plupart des applications relevant de la spectrométrie de masse n'exigent pas des spectres de haute résolution. Aussi trouve-t-on, à côté des instruments précédents, d'autres montages aux performances plus modestes, mais moins coûteux et peu encombrants. C'est dans cette catégorie que se situent les appareils à champ électrique seul basés sur les filtres quadrupolaires, très utilisés comme détecteurs de masses dans la technique couplée CG/SM ainsi que dans nombre d'applications industrielles concernant le vide ou l'analyse des gaz.

Potentiel et champ électrique dans un filtre quadrupolaire

Un filtre quadrupolaire est composé de quatre barres conductrices de quelques décimètres de longueur, raccordées électriquement deux à deux, entre lesquelles on crée une différence de potentiel. En posant que la distance minimale entre deux barres opposées est égale à $2r_0$, on admettra que le potentiel $\mathcal{U}$, en tout point M situé dans un plan xOy à l'intérieur du quadrupôle a pour valeur dans le référentiel choisi, quel que soit z :

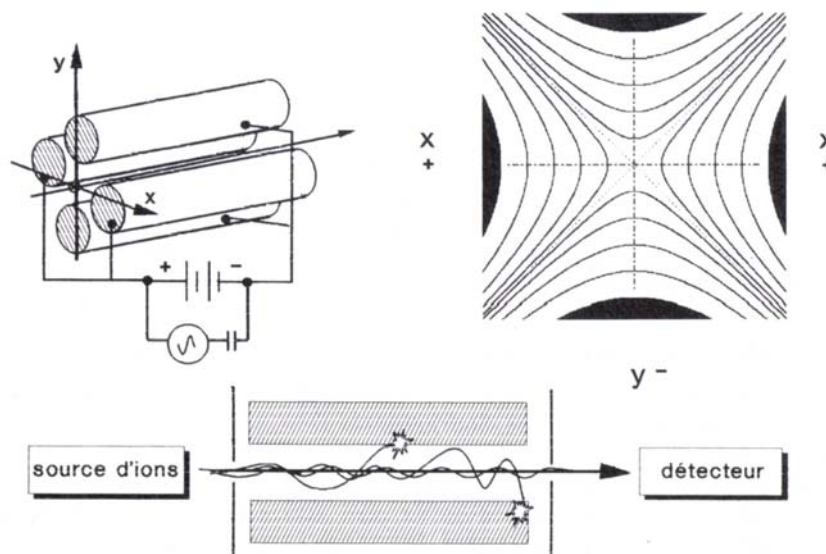
$$\mathcal{U} = \frac{V_0}{2} \frac{x^2 - y^2}{r_0^2}$$

$\mathcal{U}$ peut varier de $-V_0/2$ à $V_0/2$, la différence de potentiel totale étant V_0 . Le potentiel $\mathcal{U}$ est nul en O, le milieu étant supposé homogène. Tous les plans perpendiculaires à Oz étant semblables, la composante du champ électrique est également nulle dans la direction Oz. L'expression, ci-dessus, implique que dans tout plan xOy les points ayant même potentiel sont situés sur les branches d'une hyperbole équilatère dont les asymptotes sont les droites $y = \pm x$.

A chaque valeur du potentiel correspond le tracé d'une branche d'hyperbole. Les lignes de champ sont des trajectoires orthogonales aux courbes équipotentielles ; en chaque point M_{xyz} , le champ électrique a pour valeur : $\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}} \mathcal{U}$.

$$\text{si } \mathcal{U} = +V_0/2 \quad y^2 = x^2 - r_0^2$$

$$\text{si } \mathcal{U} = -V_0/2 \quad y^2 = x^2 + r_0^2$$



Étude du trajet des ions dans un filtre quadrupolaire

Lorsqu'un ion positif entre dans le filtre, les composantes de son vecteur vitesse dans les trois directions xyz vont déterminer sa trajectoire qui sera, en général, complexe sauf dans deux cas bien particuliers :

- composante de vitesse nulle suivant Oy : dans ce cas, la trajectoire reste dans le plan xOy. L'ion se déplace entre deux parois chargées positivement qui le repoussent vers le centre, correspondant à une vallée de potentiel. Une transposition imagée est celle d'une bille que l'on lance dans l'axe d'une gouttière horizontale. Le trajet central

est favorisé, même s'il existe une composante de vitesse selon Ox, auquel cas la bille effectuera des oscillations.

- composante de vitesse nulle suivant Ox : la trajectoire se situe dans le plan yOz ; la situation est différente de la précédente. L'ion, attiré vers les barres chargées négativement, est sur une bosse de potentiel, correspondant à une trajectoire instable (l'amplitude va dépasser r_0). Pour reprendre l'image précédente, il faudrait envisager cette fois une bille que l'on enverrait sur le dos d'une gouttière : on imagine aisément la trajectoire qu'elle suivrait !



Utilisation d'un filtre quadrupolaire pour trier les ions

On superpose à la tension continue V_0 une tension alternative V_{RF} de fréquence ν et d'amplitude maximale V_M (ν est de l'ordre de 1,2 MHz et V_M/V_0 de 6).

$$V_{RF} = V_M \cos(2\pi\nu t)$$

Les tensions alternatives sont déphasées de π entre les deux jeux de barres. En chaque point, à l'intérieur du filtre, mis à part l'axe Oz, le potentiel varie, de même que le champ :

$$\mathcal{U} = \left[\frac{V_0}{2} + V_M \cos(2\pi\nu t) \right] \frac{x^2 - y^2}{r_0^2}$$

On obtient les équations du mouvement d'un ion à partir des forces F_x , F_y et F_z qui s'exercent sur lui. Ces équations de Mathieu permettent de définir des trajectoires ayant la forme d'une hélice de tir-bouchon.

Empiriquement, étudions à nouveau ce qui se passe dans les deux cas particuliers déjà abordés :

- composante de vitesse nulle suivant Oy : la trajectoire reste dans le plan xOz. Les parois devenant alternativement positives et négatives, les ions lourds auront une

inertie trop grande pour suivre ces variations d'orientation du champ électrique : ils resteront peu perturbés. Par contre, les ions légers se mettront à osciller et ne pourront pas, en général, trouver le trou de sortie du filtre. On a réalisé ce qu'on appelle un filtre passe-haut.

- composante de vitesse nulle suivant Ox : la trajectoire restera dans le plan yOz. Les ions lourds vont continuer comme si de rien n'était, tandis que les ions légers vont pouvoir être éventuellement récupérés. On est en présence d'un filtre passe-bas.

Par choix judicieux des potentiels V_0 et V_{RF} , on démontre que le filtre ne laisse passer qu'un petit intervalle en masses, en particulier si $V_0/V_{RF} < 0,2$. En faisant varier cette bande passante, on sélectionne les ions de masses croissantes et on comprend qu'il soit ainsi possible d'obtenir un spectre de masse.

Le facteur de résolution R des filtres quadrupolaires est relié au nombre d'oscillations N que les ions effectuent pendant leur parcours dans le champ. La formule approchée est la suivante :

$$R = \frac{N^2}{20}$$

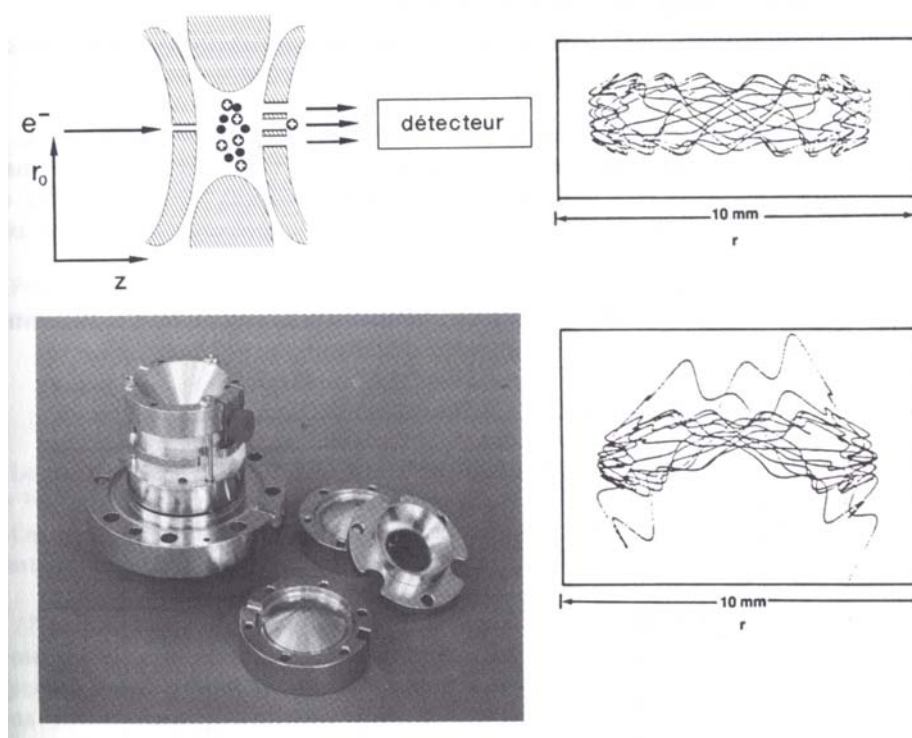
En reliant N aux paramètres les plus classiques (vitesse et énergie des ions), on aboutit à une relation montrant que la résolution demeure constante. Avec L, longueur du filtre, M la masse de l'ion, U_z la différence de potentiel dans la direction Oz :

$$R = \frac{v^2 L^2 M}{40eU_z}$$

$$\Delta M = \frac{40eU_z}{v^2 L^2} = \text{cte}$$

Spectromètre à piégeage d'ions

Un dernier type d'appareil est représenté par les pièges électriques à ions, par opposition aux pièges magnétiques des montages à résonance cyclotronique. Les ions sont confinés entre des électrodes de formes particulières, soumises à des potentiels de radiofréquence. Simples en apparence, mais complexes d'un point de vue fondamental, ces détecteurs à piégeage d'ions sont plus sensibles que des filtres quadrupolaires. Le volume délimité par les électrodes, dites supérieure, inférieure et annulaire, constitue à la fois la chambre d'ionisation et le filtre de masse.



Une approche qualitative du fonctionnement peut se résumer comme suit. Le composé introduit dans cette cavité est ionisé par un bombardement d'électrons, de très courte durée définie par une électrode de contrôle. Une radiofréquence fixe, appliquée à l'électrode annulaire, confine les ions formés dans l'espace central où ils décrivent des trajectoires complexes, amorties par effet d'une faible pression d'hélium, de l'ordre de 0,01 Pa. L'analyse des ions se fait en les extrayant dans l'ordre des masses croissantes par augmentation de l'amplitude du champ de radiofréquence : l'amplitude d'oscillation des ions croît dans la direction axiale et va jusqu'à conduire à leur éjection vers les électrodes d'entrée ou de sortie. Ceux qui traversent l'électrode de sortie, percée en son centre, atteignent le détecteur (channeltron). Par introduction conjointe de l'échantillon et d'un gaz réactant dans le piège on obtient, sans autres modification, une ionisation chimique.

Établissement des formules développées des composés moléculaires

La spectrométrie de masse permet d'obtenir des renseignements sur la composition atomique et surtout sur la structure des composés moléculaires, ce qui revêt une grande importance en chimie organique où l'analyse d'un composé peut se faire à plusieurs niveaux.

Détermination des formules brutes

Suivant le matériel dont on dispose, il existe plusieurs méthodes pour résoudre ce problème.

Méthode utilisant un appareil à haute résolution

La détermination de la masse d'un ion avec une grande précision, par la technique de "peak-matching", peut mener directement à la formule brute recherchée. Toute ambiguïté est levée, dès lors que l'on connaît la nature des éléments présents et la masse avec quatre ou cinq décimales exactes.

Aux débuts de la spectrométrie de masse, la seule solution consistait à rechercher dans des tables classées par masse et composition, la formule brute s'approchant le plus de celle déterminée expérimentalement. Maintenant les appareils proposent la formule brute la plus probable en fonction de la masse trouvée. L'algorithme de recherche tient compte des éléments que l'on suppose être présents afin de limiter les calculs.

Méthode utilisant un appareil basse résolution

Si l'appareil ne permet d'accéder qu'aux masses nominales, on compare les intensités des pics de l'amas isotopique de l'ion parent (pics M, M+1, M+2, etc.) car elles reflètent les abondances isotopiques naturelles des éléments présents. Les amas isotopiques forment des combinaisons uniques pour chaque formule brute. L'utilisation de cette méthode pour déterminer la formule brute suppose que l'on dispose d'une table de valeurs calculées ou bien d'un ordinateur pour rechercher la formule brute dont l'amas isotopique s'approche le plus des valeurs expérimentales.

Pour les composés ne comportant que les éléments C, H, N, O, F, P, les intensités des pics M+1 et M+2 sont données par les formules simplifiées suivantes :

$$(M+1)\% = 1,1 n_C + 0,36 n_N$$
$$(M+2)\% = n_C(n_C - 1) \cdot 1,1^2/200 + 0,2 n_O$$

Le pic M+1 sera d'autant plus important que le nombre d'atomes de ^{13}C , de ^{15}N ou de ^{35}S sera plus grand. Par contre, le pic M+2 dépend de ^{18}O , ^{34}S , ^{37}Cl , etc.

Ces formules permettent aussi de déduire le nombre maximum de C dans un composé dont on connaît l'amas isotopique.

Méthode utilisant les ions moléculaires polychargés

Les masses moléculaires très élevées, rencontrées notamment en biochimie (protéines, glycoprotéines, polysaccharides, etc.), peuvent être déterminées par SM, en

étudiant les ions polychargés (2... 10... 30... fois la charge de l'électron). En effet, plus la charge de l'ion est grande, plus on recule la limite en masse de l'appareil, qui donne le rapport m/e (et directement la masse, dans tous les cas où la charge de l'ion est unitaire). Ainsi avec un appareil dont la limite est $m/e = 4000$, il est possible d'observer un ion de masse 120 000 si ce dernier est porteur de 30 charges élémentaires. Ces analyses sont couramment réalisées avec les procédés d'ionisation douce électrospray ou thermospray.

Identification d'un composé à l'aide d'une spectrothèque

Plusieurs algorithmes de comparaison sont utilisés pour retrouver dans une spectrothèque quels sont les spectres les plus semblables à celui que l'on veut identifier. Généralement, la recherche est divisée en trois stades :

- Réduction des données. Le spectre du composé est ramené à 16 pics au maximum, en donnant la préférence aux pics lourds, plus significatifs que les pics légers. De même, chaque spectre en bibliothèque est réduit à 8 pics.
- Prérecherche. On sélectionne les spectres réduits de la spectrothèque, ayant les pics aux mêmes positions que dans le spectre réduit du composé, même si l'intensité est différente.
- Recherche principale. Enfin, la sélection précédente est reprise par un algorithme plus fin, qui, à partir de critères de choix faisant intervenir intensité, masse et rareté du pic, affecte un indice de 0 à 1000 (identité) à chaque spectre, ce qui permet de les classer par similarité croissante. Cet algorithme de pureté n'est pas unique. En modifiant les critères de choix, on peut évidemment affiner la recherche en procédant par recoupement entre divers classements.

Ce procédé est devenu d'usage courant pour l'analyse des composés répertoriés.

Règles de fragmentation

L'identification des composés avec l'aide d'une spectrothèque constitue une aide efficace, mais cette approche peut conduire à des erreurs. C'est pourquoi l'interprétation de la nature et l'origine des pics de fragmentation en masse reste toujours d'un grand intérêt. Des ouvrages spécialisés y sont consacrés. Elle nécessite une grande expérience. Le chimiste organicien y est généralement bien préparé, car il retrouve les mêmes types d'ions dans les mécanismes réactionnels en phases condensées, à la différence cependant que les ions se déplacent ici dans le vide et sans entrer en collision. Les temps de parcours étant très brefs, on peut envisager des espèces très instables. Toutes les liaisons n'ont pas la

même prédisposition à se couper. En ionisation électronique, l'action commence par l'arrachement d'un électron de la molécule, appartenant à une liaison ou à un doublet libre. A ce stade, la molécule est ionisée, mais non fragmentée. Dans un second temps, l'ion moléculaire va pouvoir évoluer. Ainsi l'ionisation de l'isobutane peut conduire à la perte d'un radical méthyle, le cation isopropyle sera favorisé car il est thermodynamiquement plus stable que le cation méthyle.

Pour les composés qui comportent des hétéroatomes, l'ionisation se porte de préférence sur l'un d'eux. Les modes de décomposition sont plus nombreux. La fragmentation de la butanone fait ainsi apparaître l'ion acétyle 43, l'ion 57 étant 10 fois moins intense.

A côté de ces exemples élémentaires de fragmentation, il existe bien d'autres transformations possibles dans lesquelles les ions se réarrangent, quelquefois suivant des voies très complexes. Toutes ces transformations font l'objet de règles semi-empiriques qui sont utilisées dans l'étude des composés inconnus et qui servent aussi, plus simplement, à contrôler les résultats auxquels conduisent les recherches automatisées avec les spectrothèques.